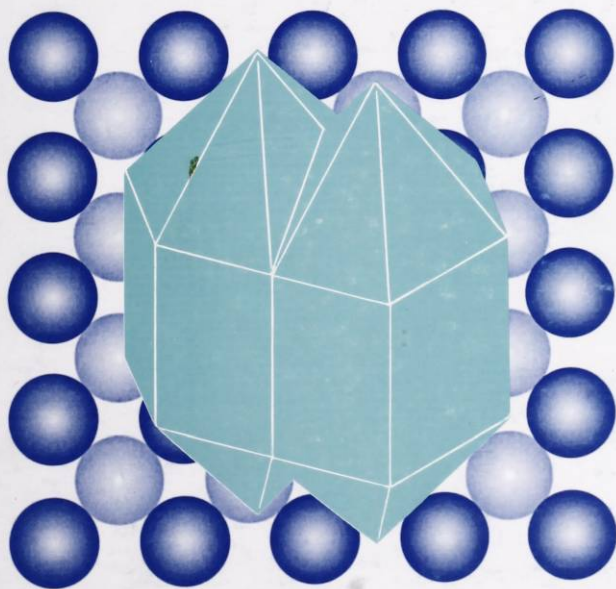


Estructura de los materiales

Ma. Isabel Raygoza M.



Estructura de los materiales

Ma. Isabel/Raygosa M.



2892715



División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas

UAM-AZCAPOTZALCO

RECTOR

Dr. Adrián Gerardo de Garay Sánchez

SECRETARIA

Dra. Sylvie Jeanne Turpin Marion

COORDINADORA GENERAL DE DESARROLLO ACADÉMICO

Dra. Norma Rondero López

COORDINADOR DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA

DI Jorge Armando Morales Aceves

JEFE DE LA SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES

DCG Edgar Barbosa Álvarez Lerín

ISBN: 970-654-483-6

©UAM-Azcapotzalco

Ma. Isabel Raygoza R.

Diseño de Portada:

Modesto Serrano Ramírez

Sección de producción
y distribución editoriales
Tel. 5318-9222 / 9223
Fax 5318-9222

Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco
Av. San Pablo 180
Col. Reynosa Tamaulipas
Delegación Azcapotzalco
C.P. 02200
México, D.F.

Estructura de los materiales

3a. edición, 2002

4a. reimpresión, 2007

Impreso en México

INTRODUCCIÓN

1. PRESENTACIÓN

2. BIBLIOGRAFÍA

3. PROGRAMA SINÓPTICO Y POR OBJETIVOS

4. CALENDARIO DE ACTIVIDADES

6. DISTRIBUCIÓN DE ACTIVIDADES POR EQUIPOS DE ALUMNOS

7. FORMAS DE EVALUACIÓN

8. AUTOEVALUACIÓN

INTRODUCCIÓN

El estudio de los materiales en ingeniería es de gran importancia para aprovechar al máximo sus propiedades en los usos más adecuados.

Ya que las características y propiedades de los materiales dependen primordialmente de su naturaleza química, es necesario estudiar y comprender dichas estructuras para poder fundamentar su comportamiento cuando se someten a un trabajo particular.

La u.e.a. denominada Estructura de los Materiales intenta cubrir todos estos aspectos en los materiales sólidos, líquidos y gaseosos ya sea que se encuentren puros, o en sus posibles combinaciones.

La bibliografía disponible para cubrir todos los puntos de interés en el estudio de los materiales para Ingeniería es muy basto y no existe un libro en particular que cubra todos los temas de este curso, y con la orientación que se pretende.

Por lo anterior se juzgó conveniente realizar una recopilación de la información pertinente, organizarla y adecuarla a las necesidades del curso, para que sirviera de apoyo a los estudiantes de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería.

El material se organizó siguiendo el temario del curso, separándolo en secciones que proporcionarían un eslabonamiento lógico, que permitiera una mejor comprensión.

Se dejó al principio una sección de organización del curso, con el fin de ayudar a los profesores a distribuir los temas durante todo el curso para hacer más eficiente el trabajo, y se proporcionaron también algunas ideas de cómo organizar las actividades con los alumnos, todo lo anterior, que ya ha sido probado en los cursos que he dado.

Para la realización de este trabajo, he contado con valiosas aportaciones de compañeros, profesores y ayudantes, y de mis propios alumnos a quienes agradezco inmensamente su amable colaboración. En especial quiero hacer notar la participación de los ingenieros Ofelia J. Borja V. y Juan Fragoso G. por haber realizado el procesamiento del trabajo en computadora (Wordstar 2000); al ingeniero Óscar E. Ricaño C. y al Arq. Juan Carlos Raygoza M. por el apoyo en algunas figuras; a la señorita Rocío Eguinoa L. por el apoyo mecanográfico, y a Benita Prieto por el servicio de fotocopiado.

Deseo que este material sirva de guía y complementación a los lectores, de quienes espero, si lo consideran adecuado, recibir sus comentarios y sugerencias para mejorarlo, pues mi intención es mantenerlo vigente.

M. en C. Ma. Isabel Raygoza M.
Profa. del Área de Química.
Azcapotzalco, Mayo de 1990.

UAM-AZCAPOTZALCO

RECTOR

Dr. Adrián Gerardo de Garay Sánchez

SECRETARIA

Dra. Sylvie Jeanne Turpin Marion

COORDINADORA GENERAL DE DESARROLLO ACADÉMICO

Dra. Norma Rondero López

COORDINADOR DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA

DI Jorge Armando Morales Aceves

JEFE DE LA SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES

DCG Edgar Barbosa Álvarez Lerín

ISBN: 970-654-483-6

©UAM-Azcapotzalco

Ma. Isabel Raygoza R.

Diseño de Portada:
Modesto Serrano Ramírez

Sección de producción
y distribución editoriales
Tel. 5318-9222 / 9223
Fax 5318-9222

Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Azcapotzalco
Av. San Pablo 180
Col. Reynosa Tamaulipas
Delegación Azcapotzalco
C.P. 02200
México, D.F.

Estructura de los materiales

3a. edición, 2002
4a. reimpresión, 2007
Impreso en México

INTRODUCCIÓN

1. PRESENTACIÓN

2. BIBLIOGRAFÍA

3. PROGRAMA SINÓPTICO Y POR OBJETIVOS

4. CALENDARIO DE ACTIVIDADES

6. DISTRIBUCIÓN DE ACTIVIDADES POR EQUIPOS DE ALUMNOS

7. FORMAS DE EVALUACIÓN

8. AUTOEVALUACIÓN

INTRODUCCIÓN

El estudio de los materiales en ingeniería es de gran importancia para aprovechar al máximo sus propiedades en los usos más adecuados.

Ya que las características y propiedades de los materiales dependen primordialmente de su naturaleza química, es necesario estudiar y comprender dichas estructuras para poder fundamentar su comportamiento cuando se someten a un trabajo particular.

La u.e.a. denominada Estructura de los Materiales intenta cubrir todos estos aspectos en los materiales sólidos, líquidos y gaseosos ya sea que se encuentren puros, o en sus posibles combinaciones.

La bibliografía disponible para cubrir todos los puntos de interés en el estudio de los materiales para Ingeniería es muy basto y no existe un libro en particular que cubra todos los temas de este curso, y con la orientación que se pretende.

Por lo anterior se juzgó conveniente realizar una recopilación de la información pertinente, organizarla y adecuarla a las necesidades del curso, para que sirviera de apoyo a los estudiantes de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería.

El material se organizó siguiendo el temario del curso, separándolo en secciones que proporcionarían un eslabonamiento lógico, que permitiera una mejor comprensión.

Se dejó al principio una sección de organización del curso, con el fin de ayudar a los profesores a distribuir los temas durante todo el curso para hacer más eficiente el trabajo, y se proporcionaron también algunas ideas de cómo organizar las actividades con los alumnos, todo lo anterior, que ya ha sido probado en los cursos que he dado.

Para la realización de este trabajo, he contado con valiosas aportaciones de compañeros, profesores y ayudantes, y de mis propios alumnos a quienes agradezco inmensamente su amable colaboración. En especial quiero hacer notar la participación de los ingenieros Ofelia J. Borja V. y Juan Fragoso G. por haber realizado el procesamiento del trabajo en computadora (Wordstar 2000); al ingeniero Óscar E. Ricaño C. y al Arq. Juan Carlos Raygoza M. por el apoyo en algunas figuras; a la señorita Rocío Eguinoa L. por el apoyo mecanográfico, y a Benita Prieto por el servicio de fotocopiado.

Deseo que este material sirva de guía y complementación a los lectores, de quienes espero, si lo consideran adecuado, recibir sus comentarios y sugerencias para mejorarlo, pues mi intención es mantenerlo vigente.

M. en C. Ma. Isabel Raygoza M.
Profa. del Área de Química.
Azcapotzalco, Mayo de 1990.

CLASE NÚMERO 1

A. PRESENTACIÓN

1. Bibliografía
Programa por objetivos
2. Contenido
Estados de la materia (ubicación de los temas del curso).
3. Forma de Evaluación
4. Calendario

B. AGRUPACIÓN DE LOS ALUMNOS POR ÁREAS

1. Resolución de un cuestionario
 - i) Área.
 - ii) Nombres de los integrantes (Indicar un coordinador).
 - iii) Actividades Profesionales que pueden desempeñar siendo profesionistas.
 - iv) Resolución de un problema específico, mencionado tres materiales necesarios para ello; con sus propiedades y sus usos generales (para entregar en la última clase).

C. DESIGNACIÓN DE TEMAS PARA PRESENTAR EN FORMA ORAL DURANTE EL CURSO SEGÚN EL CALENDARIO ADJUNTO. (Evaluable)

PROPIEDADES DE LOS MATERIALES

FÍSICAS: Viscosidad
Densidad

TÉRMICAS: Temperatura de fusión
Temperatura de ebullición
Conductividad Térmica

ELECTRICAS: Resistividad
Conductividad
Resistencia Eléctrica
Constante dieléctrica (aislantes)
Efecto termoelectrico
Efecto fotoeléctrico
Efecto piezoeléctrico

MAGNÉTICAS: Diamagnetismo
Paramagnetismo
Ferromagnetismo

MECÁNICAS: Dureza
Ductilidad
Fragilidad
Tenacidad
Elasticidad
Plasticidad
Módulo de elasticidad (Young)

QUÍMICAS: Solubilidad
Oxidación
Corrosión
Reducción
Resistencia al ataque de ácidos
Resistencia al ataque de álcalis

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

Por la Profesora: Ma. Isabel Raygoza M.

1. Richard A. Flinn
Paul K. Trojan
Materiales de Ingeniería y sus Aplicaciones
Mac. Graw Hill
2. Carl A. Keyser
Ciencia de los Materiales para Ingeniería
Limusa
3. J.C. Anderson
K.D. Leaver
Ciencia de los Materiales
Limusa
4. W.G. Moffatt
G.W. Pearsall
Ciencia de los Materiales: 1.- Estructura
Limusa
5. Van Vlack
Materiales para Ingeniería
CECSA
6. Perry J.N.
Manual del Ingeniero Químico
Mac. Graw Hill
7. Maron y Prutton
Fundamentos de Físico-Química
Limusa
8. Brady J.E. y Humiston G.E.
Química Básica, principios y estructura
Limusa
9. Brostow W.
Introducción a la Ciencia de los Materiales
Limusa
10. Font-Altaba
Atlas de Mineralogía
11. Pierce J.B.
Química de la Materia
Publicaciones Cultural S.A.
12. Guy A.G.
Introduction to Material Science
Mac Graw Hill

13. Askeland, D.R.
La Ciencia e Ingeniería de los Materiales
Grupo Editorial Iberoamericana
14. Wood o Keenan Bull
Química General
Harla
15. Jastrzebski, Z.D.
The nature and properties of Engineering materials
John Wiley & Sons

ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES
CALENDARIO, PROGRAMA SINÓPTICO Y OBJETIVOS DEL CURSO
CONTENIDO PROPUESTO POR LA PROFESORA NA. ISABEL RAYGOZA

CLASE	UNIDAD Y TEMA	CONTENIDO	OBJETIVOS ESPECÍFICOS
1	0. PRESENTACIÓN	<p>Calendario</p> <p>Programa Sinóptico</p> <p>Objetivos del curso</p> <p>Bibliografía</p> <p>Integración por áreas</p>	<p>a) Conocimiento - acercamiento profesor alumnos.</p> <p>b) Obtener un panorama general del curso.</p> <p>c) Obtener material y forma de trabajo.</p>
2	1. ESTADO CRISTALINO I.		
	1.1 Cristalografía	<p>Sistema cristalinos</p> <p>Constantes cristalográficas</p> <p>Elementos de Simetría</p> <p>Difracción de Rayos X</p> <p>Empaquetamientos de esferas</p> <p>AB y ABC.</p> <p>Índices de Weiss y Miller</p> <p>Anisotropía</p>	<p>a) Describir y diferenciar los sistemas cristalinos.</p> <p>b) Describir los elementos de simetría y las constantes cristalográficas de los poliedros cristalinos.</p> <p>c) Describir los empaquetamientos de esferas al formar poliedros cristalinos.</p> <p>d) Describir los planos y direcciones en los cristales.</p>
3	1.2 Estructura Cristalina	<p>Sólido cristalino. Cristal.</p> <p>Celda Unitaria.</p> <p>Redes de Bravais</p> <p>Número de Coordinación</p> <p>Número de átomos por celda unitaria.</p> <p>Factor de empaquetamiento.</p> <p>Densidad</p> <p>Alotropía.</p>	<p>a) Describir un sólido cristalino y una celda unitaria.</p> <p>b) Dibujar las celdas unitarias de los sistemas hexagonales y cúbicos. Nombrar los huecos presentes en dichas celdas.</p>
4	1.3 Cristales Metálicos	<p>Enlace metálico</p> <p>Empaquetamiento compacto</p> <p>Sólido policristalino</p> <p>Nucleación y dendritas</p> <p>Grano, límite de grano</p> <p>Defectos puntuales y lineales.</p> <p>Propiedades físicas y mecánicas</p>	<p>a) Describir un sólido policristalino, grano y límite de grano.</p> <p>b) Indicar los planos y direcciones de deslizamiento y relacionarlos con la ductilidad y maleabilidad.</p> <p>c) Describir los defectos puntuales y lineales.</p> <p>d) Indicar la influencia de las dislocaciones, tamaño de grano e impurezas, sobre las propiedades mecánicas y eléctricas.</p>

5	I.4 Cristales Iónicos	<p>nicas y su variación con la presencia de granos y defectos.</p> <p>Aleaciones intersticiales y sustitucionales.</p> <p>Ejemplos de cristales metálicos y aleaciones.</p>	<p>e) Comparar las aleaciones de sustitución con las intersticiales, mencionando ejemplos de ambas..</p>
6	I.5 Cristales Covalentes	<p>Enlace Iónico</p> <p>Celdas unitarias compuestas</p> <p>Número de coordinación</p> <p>Relación R^3/R^2</p> <p>Defectos de Schottky y Frenkel</p> <p>Propiedades físicas y mecánicas.</p> <p>Conducción eléctrica de iones y sales fundidas.</p> <p>Ejemplos de cristales iónicos</p>	<p>a) Definir el número de Coordinación.</p> <p>b) Describir las estructuras cristalinas de NaCl, CsCl, TiO_2 y CaF_2.</p> <p>c) Calcular las relaciones de radios (r^+/r^-) límites de las estructuras cristalinas iónicas y utilizar estos valores la predicción de estructuras.</p> <p>d) Describir los defectos presentes en las estructuras iónicas.</p>
7	I.6 Cristales Moleculares	<p>Enlace Covalente</p> <p>Número de Coordinación.</p> <p>Propiedades físicas y mecánicas.</p> <p>Ejemplos</p> <p>Alotropía C grafito. C diamante, diferencias estructurales y propiedades.</p> <p>Semiconductores intrínsecos (método de banda y grafito).</p> <p>Grupo IV Semiconductores extrínsecos, modificación del grupo IV. Propiedades</p>	<p>a) Describir la estructura cristalina de: Grafito, Diamante, Silicio, Germanio y Sulfuro de Zinc.</p> <p>b) Describir mediante la teoría de bandas los fenómenos de semiconducción intrínseca y extrínseca en base a la composición y la estructura de los semiconductores.</p>
7	I.6 Cristales Moleculares	<p>Enlaces e interacciones</p> <p>Dipolos inducido, permanente e instantáneo</p> <p>Puente de hidrógeno</p> <p>Propiedades físicas y mecánicas de los cristales moleculares.</p>	<p>a) Describir la formación de dipolos instantáneos.</p> <p>b) Describir las interacciones dipolo instantáneo-dipolo</p> <p>c) Describir y ejemplificar cristales moleculares.</p> <p>d) Comparar las propiedades físicas y mecánicas de los cristales moleculares polares con los no-polares.</p>

II.3 Repaso

Diferencias y semejanzas entre los diversos tipos de cristales estudiados. Resolución de problemas. Proyección de películas y diapositivas.

II. ESTADO CRISTALINO II.

II.1

Cristales
Mixtos.

Descripción del enlace mixto.
Propiedades físicas y mecánicas.
Defectos
Semiconductores
Ferroeléctricos
Silicatos: tipos, estructuras, propiedades.
Usos.

- Comparar los tipos de estructuras, propiedades y características de los distintos sólidos cristalinos, en base a sus enlaces característicos.
- Ordenar los distintos tipos de sólidos cristalinos en base a los valores de sus propiedades físicas y mecánicas (Puntos de fusión, dureza, conductividades térmicas y eléctricas, fragilidad, fuerza de enlace, etc.).

- Describir la composición de un material cerámico.
- Describir las propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales cerámicos.
- Describir el concepto de no-estequiometría y semiconductores cerámicos.
- Describir un material ferroeléctrico BaTiO_3
- Reconocer las estructuras de los silicatos lineales, bidimensionales, en particular de los minerales de arcilla (caolinita, montmorillonita); y tridimensionales: cuarzo, feldespato y zeolitas.
- Describir la plasticidad de las arcillas en base a su capacidad para absorber agua.

II.2 Cemento

Materias primas
Procesos de fabricación del Cemento Portland
Composición del Cemento Portland
Fraguado en aire y agua
Propiedades físicas mecánicas del Cemento.
Características y propiedades de los componentes del Cemento Portland.
Gráfica de resistencia contra tiempo de fraguado de cada uno de los componentes químicos del cemento Portland.
Composición, características y propiedades del Concreto.

- Describir la fabricación del Cemento Portland
- Describir composición química del Cemento Portland y el papel que juegan los siguientes minerales:
Silicato triclásico (C_3S) $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Silicato biclásico (C_2S) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Aluminato triclásico (C_3A) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Aluminato ferrato tetraciclético (C_4AF) $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
- Comparar la velocidad de fraguado del cemento en función de su composición y de las reacciones químicas de los minerales mencionados, con el agua.
- Indicar la reacción de la pasta de cemento fraguado, con el bióxido de carbono del aire y sus consecuencias.

III. SÓLIDOS AMORFOS.

III.1 Vidrio

Materias Primas.
Formación y estructura.
Características de los
formadores y modificado
res de redes vítreas.
Propiedades físicas y
mecánicas de los vidrios.
Ejemplos de Vidrios.

- a) Describir estado semisólido.
- b) Describir la formación y composición de algunos vidrios
- c) Describir la función de las modificaciones de redes vítreas.
- d) Describir las propiedades mecánicas y eléctricas de los vidrios.

III.2 Polímeros

Materias primas.
Polimerización.
Adición, condensación,
copolimerización.
Clasificaciones de polí
meros: Vegetal, animal,
mineral.
Orgánico-inorgánico.
Natural, artificial.
Sintético.
Lineales, ramificados
Entrecruzados.
Fibras, elastómeros,
resinas, plásticos.

- a) Diferenciar entre monómero, polímero y unidad monomérica.
- b) Describir los métodos de obtención de polímeros.
- c) Clasificar a los polímeros en base a su origen, uso, naturaleza, estructura y propiedades.

a) Fibras.

Propiedades y características de las fibras naturales (Algodón, lana y seda).
Propiedades y características de las fibras artificiales (Poliamidas, Políesteres y poliacrilonitrilo).
Reacciones de Obtención.

- a) Describir las propiedades de las fibras naturales: algodón, lana y seda.
- b) Definir fibra sintética.
- c) Indicar las materias primas y procesos de obtención de las fibras sintéticas poliacrilo nitrilo, poliester y poliamida.

b) Elastómeros o Hules.

Reacciones químicas de obtención del Caucho Natural y de la Gutapercha.
Vulcanización con Azufre del cis isopreno.
Obtención de Bakelita.

- a) Describir las estructuras del cis y trans poliisopreno.
- b) Describir la formación de elastómeros por reacción de entrecruzamiento.
- c) Describir la estructura y la fabricación de los siguientes sustitutos del hule natural: polibutadieno y policloropreno.

Reacciones químicas de obtención del policloropreno y del polibutadieno.
Comparación de las propiedades de los elastómeros naturales y los artificiales.

c) Materiales Plásticos

Obtención y propiedades de materiales termoplásticos.
Obtención y propiedades de materiales termofijos.
Plastificantes.

- Nencionar las materias primas útiles en la producción de plásticos.
- Diferenciar entre los términos termoplástico y termo fijo.
- Definir y ejemplificar los plastificantes.
- Definir los procesos de producción de polietileno y de fenoplasto.
- Describir las propiedades técnicas, mecánicas, eléctricas y químicas de diversos materiales plásticos.

IV. ESTADO LÍQUIDO

IV.1

Líquidos

Diferencias entre los sólidos y líquidos, comparados con los gases. (Cambio de estado, distancia intermolecular energética cinética).
Propiedades de los líquidos - (Capilaridad, tensión superficial, presión de vapor, punto de ebullición).
Grado de compactación de las moléculas en los líquidos.

- Justificar las propiedades físicas de los líquidos (puntos de ebullición) en base a su masa y su estructura moleculares.

IV.2

Líquidos No-polares

Momento dipolar
Uniones Homotómicas (H_2 , Cl_2 , F_2).
Uniones Heterotómicas (CH_4 , CCl_4 , CO_2 , BF_3)
Simetría en las uniones heterotómicas para dar =0
Propiedades físicas (punto de ebullición) de los líquidos no polares (alcanos).
Masa molecular de los líquidos.

- Definir un líquido no-polar.
- Describir la relación que existe entre la masa molecular y el punto de ebullición en la serie de homólogos de alcanos normales y de sus isómeros.
- Definir una molécula no-polar

IV. 3

Líquidos Polares

Dipolos permanentes.
Uniones heteroatómicas asimétricas H_2O , NH_3 , $CHCl_3$
Momento dipolar $\mu \neq 0$
Propiedades físicas (punto de ebullición) de los líquidos polares (H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te)

- Justificar la existencia de dipolos permanentes dentro de una molécula y definir moléculas polares.
- Indicar los tres tipos de interacciones moleculares posibles:
 - dipolo permanente-dipolo permanente
 - dipolo permanente-dipolo-inducido
 - dipolo inducido-dipolo inducido
- Definir la formación del puente de hidrógeno entre moléculas.
- Definir líquido polar.

V. SISTEMAS HOMOGÉNEOS

V.1

Soluciones

Sistemas homogéneos.
Solución, Solutivo y Solvente.
Tipos de soluciones (Saturadas, sobresaturadas e insaturadas).
Concentración de las soluciones (Normalidad, Molaridad, Porcentual, etc.).
Solventes Polares y no-polares.
Solvatación (iónica, molecular no-polar y molecular polar).
Soluciones líquidas, sólidas y gaseosas, propiedades y ejemplos.

- Definir Solución Solvente y Solutivo.
- Describir las interacciones entre soluto y solvente en particular los fenómenos de solvatación y disociación.
- Estimar la solubilidad de sólidos iónicos y moleculares en solventes polares y no-polares.
- Describir las formas de expresar la concentración de las soluciones.

VI. SISTEMAS HETEROGÉNEOS

VI.1

Coloides

- Sistemas Heterogéneos
Tamaño de partículas coloidales.
Fases Dispersas y Dispersoras.
Sistemas Coloidales Sólidos, líquidos y gaseosos, sus propiedades y características. Ejemplos
Estabilidad de los sistemas coloidales.
Propiedades generales de los sistemas coloidales.
Obtención de sistemas coloidales (Condensación y Dispersión).
Comparación de los sistemas coloidales con las suspensiones y las soluciones.
- Definir sistema coloidal y partícula coloidal.
 - Clasificar los sistemas coloidales en base a los estados físicos de sus componentes.
 - Definir sol y gel.
 - Clasificar los soles en soluciones de macromoléculas y coloides de dispersión y relacionar sus propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas.
 - Describir la estructura de los geles
 - Ejemplificar diferentes tipos de geles en cuanto a los enlaces o fuerzas que obligan a las partículas coloidales a formar una fase continua.

ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES

CALENDARIO DE ACTIVIDADES

GRUPO: _____

TRIMESTRE: _____

UNIDAD	CLASE No.	FECHA	TEMAS
0	1		Bibliografía General Programa Sinóptico Objetivos del curso Examen y Calificaciones Integración por Áreas
I	2		Cristalografía
I	3		Estructura Cristalina
I	4		Cristales Metálicos
I	5		Cristales Iónicos
I	6		Cristales Covalentes
I	7		Cristales Moleculares
II	8		Cristales Mixtos, Silicatos Semiconductores cerámicos y Materiales Ferroeléctrico
II	9		Cemento y Concreto
	10		Resolución de problemas y aclaración de dudas
	11		Primera Evaluación Parcial
III	12		Vidrio
III	13		Polimerización Fibras sintéticas y naturales
III	14		Hules sintéticos y naturales Termoplásticos y Termofijos
IV	15		Líquidos: Polares y No polares
V	16		Soluciones
V	17		Coloides
	18		Resolución de problemas y aclaración de dudas

ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES

ACTIVIDADES POR ÁREAS

GRUPO _____

TRIMESTRE _____

ÁREA	TEMAS ASIGNADOS (EXPOSICIÓN ORAL)	PROBLEMA A RESOLVER
AMBIENTAL	COLOIDES	CÁMARA DE GAS REDUC- TOR O NEUTRO
CIVIL	CRISTALES MIXTOS CEMENTO Y CONCRETO	PARED AISLANTE. (AGUA, RUIDO, CALOR)
ELECTRÓNICA	CRISTALES COVALENTES	TRANSISTOR
ELECTRICA	CRISTALES IÓNICOS	PLANCHA (ELÉCTRICA, DE VAPOR, ETC.).
FÍSICA	ESTRUCTURA CRISTALINA MODELO DE BANDAS Y MAR DE ELECTRONES	PROTECCIÓN CONTRA RADIACIONES COMUNES
INDUSTRIAL	VIDRIO	LÁMPARA
MECÁNICA	ESTRUCTURA CRISTALINA CRISTALES METÁLICOS	MOTOR (VAPOR, ELÉC- TRICO, TRANSISTORES, CUERDA)
QUÍMICA	POLÍMEROS	TELA NO INFLAMABLE O RECUBRIMIENTO DE UN REACTOR (ÁCIDO O ÁLCALIS
METALÚRGICA	CRISTALES METÁLICOS	RECUPERACIÓN DE ALGÚN METAL
PROFESOR	CRISTALOGRAFÍA CRISTALES MOLECULARES	----- -----

EVALUACIÓN

ACTIVIDAD	VALOR (%)
Primera Evaluación Escrita	25
Segunda Evaluación escrita	25
Exposición Oral	25
Trabajo Final (por equipo)	15
Tareas	10

Total	100

NOTAS:

1. Para obtener calificación aprobatoria, las 2 evaluaciones escritas deben ser mayores de 6 cada una. Si no es así, la calificación final no debe ser aprobatoria.
2. La exposición oral se presenta por equipo; pero se debe calificar individualmente. Los alumnos deben llevar material de apoyo a su exposición.
3. Las tareas pueden ser calificadas por los equipos de alumnos, según el tema que presentan oralmente, y el profesor podrá revisarlas posteriormente.

ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES

AUTOEVALUACIÓN No. 1

UNIDAD 0

INTRODUCCIÓN

- 1.- Completar la siguiente tabla representando con símbolos o fórmulas, si es que existen, las partículas que se piden.

NOMBRE	ÁTOMO	MOLÉCULA	IÓN	RADICAL
ORO				
HIDRÓGENO				
METANO				
AZÚCAR				
CLORO				

2. Buscar en una tabla periódica: el radio atómico, iónico y covalente de los siguientes elementos:

ELEMENTO	RADIO ATÓMICO	RADIO COVALENTE	RADIO IÓNICO
K			
Na			
C			
Fe			
O			
Au			
Cl			
Cs			
H			
N			
Cu			
Al			
Si			
F			

3. Calcular el volumen de los siguientes cuerpos geométricos:
- a) Esfera con diámetro de 1.46 .
 - b) Cubo con arista de 1.46 .
 - c) Prisma hexagonal con arista $a = 1.46$
y altura $h = 2.92$
en m^3 , cm^3 , mm^3 , μm^3 , y \AA^3 .
- 4.- Calcular la densidad (en g/cm^3) de las figuras anteriores si se considera que éstas son de cobre y que su masa es 1.3×10^{-21} g.
- 5.- En el uso o construcción de un automóvil:
- a) ¿Qué actividades competen al campo de ingeniería que usted pretende estudiar?
 - b) ¿Cuáles conocimientos sobre materiales deberá dominar?
 - c) Proponga por lo menos 3 materiales y explique 2 de sus propiedades que puedan utilizarse en una de las actividades que propuso en el inciso (a).

1.1. CRISTALOGRAFÍA

A.- SISTEMAS CRISTALINOS

B.- CONSTANTES CRISTALOGRÁFICAS

C.- ELEMENTOS DE SIMETRÍA

D.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

E.- EMPAQUETAMIENTO DE ESFERAS

F.- ÍNDICES DE WEISS Y MILLER

G.- ANISOTROPÍA

SISTEMAS CRISTALINOS

Cuando un cuerpo sólido se va formando lentamente en condiciones convenientes -cuando se precipita de una solución concentrada o se solidifica gradualmente del estado líquido o del gaseoso-, toma, con frecuencia, una estructura cristalina, es decir, que la masa sólida de ese cuerpo, en lugar de formar un todo continuo, es un conjunto de masas pequeñas de configuración regular, geométrica, llamadas cristales. Gran número de especies químicas presentan cristales visibles.

Tales cristales tienen siempre, para un material dado, la misma forma o un número pequeño de formas determinadas, de tal manera que el examen geométrico de un cristal permite determinar la naturaleza del material del cual está compuesto.

Las formas cristalinas pueden clasificarse en sólo siete grupos, en cada uno de los cuales las diferentes variedades derivan de una figura geométrica muy sencilla; estos grupos son: Sistema Cúbico, Tetragonal, Hexagonal, Ortorrómbico, Monoclínico, Triclínico y Romboédrico, de los cuales se dan sus principales características en los siguientes apartados. Algunos autores consideran adecuado estudiar los sistemas hexagonal y romboédrico en un sólo sistema debido a varias similitudes entre ellos. En la tabla 1.1.1 se muestra la clasificación en siete sistemas cristalinos y sus principales características.

CONSTANTES CRISTALOGRÁFICAS

Las constantes cristalográficas son las aristas a, b y c que representan las distancias unitarias sobre los ejes X, Y y Z ; y los ángulos α, β y γ representan los ángulos entre los ejes del sistema coordenado de un cuerpo geométrico.

La figura 1.1.3 representa, para el sistema cúbico o regular, la presencia y localización de las diversas constantes cristalográficas mencionadas. Los planos se representan por una letra P cuando son planos principales, y por P' cuando son planos secundarios. Los Ejes se representan mediante la letra E .

SISTEMAS CRISTALINOS

CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRAFICAS Y DE SIMETRÍA Y REDES DE BRAVAIS

SISTEMA SMCRI S T A L I N O S									
SISTEMA	CONSTANTES CRISTALOGRAFICAS	ELEMENTOS DE SIMETRÍA		EJEMPLOS	POLIEDRO FUNDAMENTAL	REDES DE BRAVAIS			
		CENTRO EJES PLANOS							
CÚBICO O REGULAR	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1	3 E_4	NaCl PbS KCl Cu ₂ O Cd Fe ₂ Au V Pb Pt alambres					
		Total	1 3 4 6 E_2 6 E_2	5					
TETRAEDRAL	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $\alpha=120^\circ$	1	1 E_4 2 E_2 2 E_2	1 P 6 P 5					
		Total	1 1 4 6 E_2 7	5					
HEXAGONAL	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	1	1 E_6 6 E_2 7	1 P 6 P 7					
		Total	1 1 6 6 E_2 7	7					
ORTORRÓMBICO	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	1	3 E_2	3 P					
		Total	1 1 1 3 E_2	3					
MONOCLÍNICO	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	1	1 E_2	1 P					
		Total	1 1 1 3 E_2	3					
TRICLINICO	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1	0	0					
		Total	1 0 0 3 E_2	3					
ROMBOÉDRICO	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	0	1 E_2 3 E_2	3 P					
		Total	0 1 2 3 E_2	3					

TABLA 1.1.1

ELEMENTOS DE SIMETRÍA

En el lenguaje de la geometría, la palabra simetría indica la presencia de formas o partes estructurales que se encuentran colocadas en modelos equilibrados.

La simetría de una forma geométrica se describe en términos de elementos de simetría, y de las operaciones de simetría que puedan realizarse. Los tres elementos de simetría más importantes son: el plano de espejo, el eje y el centro de simetría. Las operaciones de simetría correspondientes son: la reflexión en un plano de espejo, la rotación alrededor de un eje y la reflexión a través de un centro de simetría.

PLANO DE SIMETRÍA.

Si la mitad de una estructura es exactamente igual a la otra mitad, existe, imaginariamente, un plano de simetría en una posición que divide la estructura exactamente en dos partes. La figura 1.1.1 muestra los planos principales (P) y secundarios (P') para el sistema cúbico.

EJE DE SIMETRÍA.

De igual forma, los cuerpos se pueden rotar alrededor de un eje imaginario para obtener una imagen idéntica que aparece en dos o más ocasiones durante una rotación completa (360°), entonces, la forma posee un eje de simetría. Si la identidad aparece dos veces por rotación, la unidad tiene un eje de simetría de multiplicidad dos (E^2 , binario); si presenta tres identidades por rotación se denomina eje de simetría de multiplicidad tres (E^3 , ternario), y así sucesivamente (E^4 , cuaternario y E^6 , senario). Ver figura 1.1.2.

La figura 1.1.3 muestra los planos y ejes para un sistema cúbico.

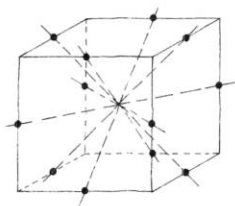
Muchas propiedades físicas y mecánicas del cristal cambian con la dirección en la cual se miden (resistencia a la compresión, a la tracción, conductibilidad, etc.) presentando el fenómeno de la anisotropía. Pero en casi todos los cristales existen direcciones equivalentes en las cuales las propiedades son exactamente las mismas. Esto proviene de los elementos de simetría del cristal. Las operaciones de simetría aplicadas a un cristal son:

- 1.- La rotación de orden n definida por un eje y un ángulo de rotación (ver figura 1.1.4.a):

$$\alpha = \frac{2\pi}{n}$$

- 2.- La simetría (o reflexión) respecto a un centro (ver figura 1.1.4.b).
- 3.- La simetría (o reflexión) respecto a un plano (ver figura 1.1.4.c).
- 4.- La rotación-inversión de orden que es una combinación de 1 y 2 con el centro de simetría sobre el eje de rotación (ver figura 1.1.4.d).

Estos elementos y operaciones de simetría son muy importantes porque existen a nivel de la celda cristalina aunque no sean visibles en el cristal mismo. Por esta razón ellos aparecen en el patrón de difracción, facilitando así la orientación y la identificación del cristal estudiado.

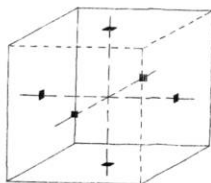
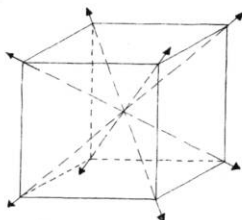


6 E²

Seis ejes binarios
indicados por ●

4 E³

Cuatro ejes ternarios
indicados por ▲



3 E⁴

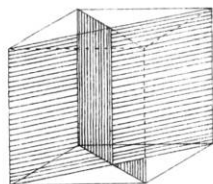
Tres ejes cuaternarios
indicados por ■

$$3 E^4 + 4 E^3 + 6 E^2 = 13 E$$

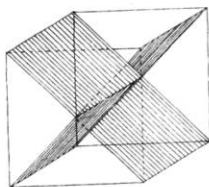
Ubicación de los 13 ejes cristalográficos de simetría

Fig. 1.1.2.

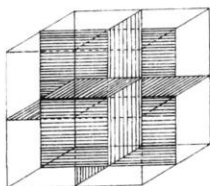
PLANOS DE SIMETRÍA



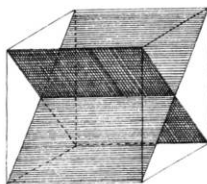
$2P''$



$2P''$



$3P$

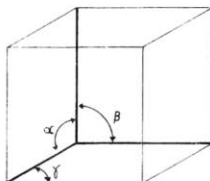
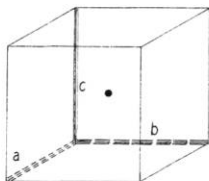


$2P''$

Nueve planos de simetría de un cubo; éste es el número máximo de planos en un cristal.

Fig. 1.1.1.

SISTEMA CÚBICO O REGULAR



CONSTANTES CRISTALOGRAFICAS

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

ELEMENTOS DE SIMETRÍA

Centro: 1

Ejes : $3C_4$, $4C_3$, $6C_2$

Planos: $3C_2$, $6C_2'$

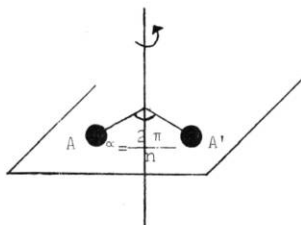
TOTAL: Centro = 1

Ejes = 13

Planos = 9

Fig. 1.1.3.

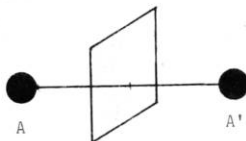
OPERACIONES DE SIMETRÍA



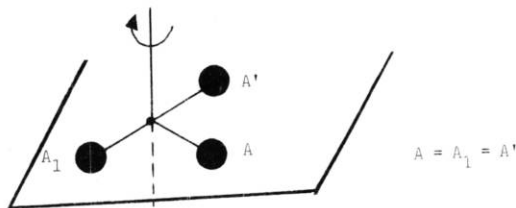
a) simetría por un eje y un ángulo de rotación



b) Reflexión. Simetría respecto a un centro



c) Reflexión. Simetría respecto a un plano



d) Rotación-inversión. Centro de simetría sobre eje de rotación

Fig. 1.1.4

DIFRACCION DE RAYOS X

La difracción de rayos X proporciona una excelente verificación experimental de la estructura cristalina. Cuando estas ondas electromagnéticas de alta frecuencia son seleccionadas para tener una longitud de onda ligeramente mayor que las distancias interplanares de los cristales, se difractan de acuerdo a leyes físicas muy exactas. Los ángulos de difracción nos permiten descifrar estructuras cristalinas con un alto grado de precisión. Alternativamente, es posible determinar con facilidad las distancias interplanares (y por lo tanto, los radios atómicos) en metales hasta cuatro cifras significativas, y aún con más precisión si es necesario.

Ley de Bragg.- Cuando los rayos X encuentran un material, son difractados por los planos de los átomos (o de los iones) dentro del cristal. El ángulo de difracción θ depende de la longitud de onda de los rayos X y de la distancia "d" entre los planos:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

donde: λ = longitud de onda de los rayos X

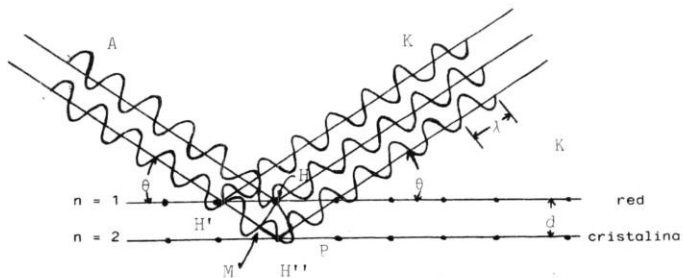
d = distancia entre los planos del cristal

θ = ángulo de difracción

n = número entero

Si se suponen los planos paralelos de átomos en la figura 1.1.5., desde los cuales se difracta la onda, las ondas pueden ser reflejadas por el átomo en H o H' y permanecer en fase en K. Sin embargo, los rayos X son reflejados no sólo en el plano de la superficie, sino también en los planos adyacentes interiores. Si estas reflexiones se conservan en fase y son coherentes, la distancia MH''P debe ser igual a una o más longitudes de onda entera de los rayos. El valor "n" de la ecuación anterior es el número entero de ondas que existen en la distancia MH''P.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X



Ecuación de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

donde: λ = longitud de onda de los rayos X

d = distancia interplanar del cristal

θ = ángulo de difracción

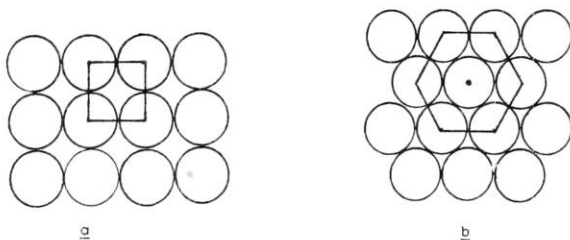
n = número entero (plano n en la red cristalina)

2892715

Fig. 1.1.5.

EMPAQUETAMIENTO DE ESFERAS

Los modelos cristalinos se pueden formar superponiendo capas sucesivas de planos de empaquetamiento, pero existen formas regulares en que la superposición de capas se puede realizar en forma compacta. Considerando a los átomos (o iones) como esferas compactas, existen dos maneras en las que estas esferas podrían acomodarse para formar un plano. En la figura 1.1.6.a se muestra un empaquetamiento cúbico, y en la 1.1.6.b uno hexagonal compacto, para esferas de igual tamaño. En estos planos se puede observar que el empaquetamiento en a deja más espacio vacío, por lo que el b resulta ser más eficiente. A este primer plano se le puede denominar con la letra A y corresponde al llamado empaquetamiento compacto o hexagonal.



Empaquetamiento cúbico

Empaquetamiento hexagonal
o compacto

Empaquetamiento de esferas de igual tamaño

Fig. 1.1.6.

Estructura hexagonal de empaquetamiento compacto.

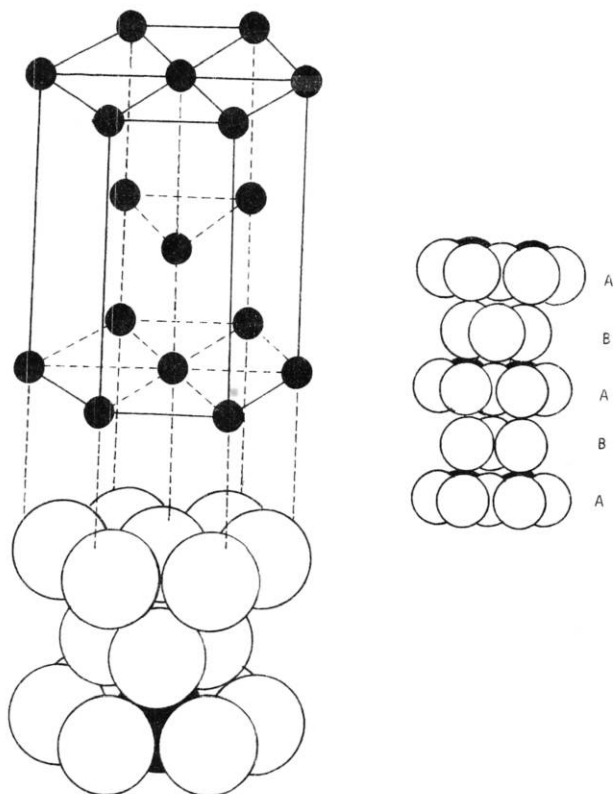
En la distribución que se muestra en la figura 1.1.7 se observa que sobre la capa A explicada antes se sitúa una segunda capa de esferas B, que aunque idéntica con la A, se coloca de tal forma que las esferas de esta segunda capa B se encuentran sobre los huecos que deja la primera capa; enseguida, encima de la capa B se coloca una tercera capa de esferas en los huecos de esta segunda capa, de manera que cada esfera, quede directamente en la posición de las de la capa A, por lo tanto, la tercera capa es una capa A, y encima de ésta se puede colocar otra capa B, y así sucesivamente, con lo cual, se forma un modelo cristalino con capas de empaquetamiento compacto con la secuencia ABABAB. Esta ordenación se conoce con el nombre de estructura cristalina hexagonal de empaquetamiento compacto. Un estudio de un modelo demuestra que cada esfera está en contacto con otras doce esferas, y como ejemplos de este empaquetamiento se encuentran los elementos Be, Mg, Zn, Cd.

Estructura cúbica centrada en las caras.

Un método alternativo de apilamiento de los planos de empaquetamiento compacto es también posible; y es cuando la tercera capa de esferas se coloca encima de la segunda en los agujeros que deja la capa B, quedando en posición diferente que las capas A y B, con los centros de las esferas de la tercera capa encima de la capa B y cubriendo los agujeros de la primera capa. La cuarta capa queda directamente encima de A y la quinta encima de B, y así sucesivamente, con lo cual la estructura queda de la forma ABCABCABC, como se muestra en la figura 1.1.8. Cada esfera está en contacto con otras doce esferas, y a esta ordenación se le denomina estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Entre los elementos que representan esta estructura se hallan Al, Ni, Cu, Pb, entre otros.

EMPAQUETAMIENTO DE ESFERAS

(AB, AB ... AB)

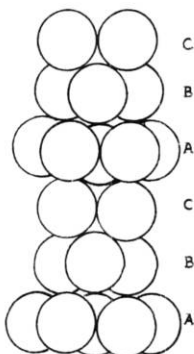
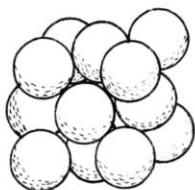
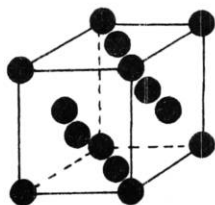


EMPAQUETAMIENTO HEXAGONAL COMPACTO

Fig. 1.1.7.

EMPAQUETAMIENTO CÚBICO COMPACTO

(ABC, ABC ... ABC)



EMPAQUETAMIENTO CENTRADO EN LAS CARAS

Fig. 1.1.B.

ÍNDICES DE WEISS Y MILLER

Un cristal contiene planos de átomos, y la distribución de éstos influye en las propiedades y en el comportamiento de un material.

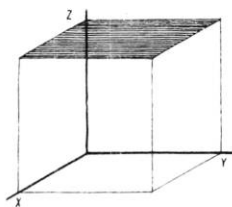
Los planos de la red más fácilmente visibles son aquellos que dan forma a la celda unitaria, pero hay muchos otros, los que están mostrados en las figuras A, B y C de la figura 1.1.9. y se encuentran marcados como (010), (110) y (111), respectivamente, en donde el número dentro de los paréntesis corresponde a las letras h, k y l de los índices de Miller.

Se puede utilizar el plano más obscuro de la figura 1.1.9. para explicar como se obtienen los números h, k y l. El plano intersecta los ejes x, y y z en la 1a, 1b y 0c (paralelo a C). Los índices de Weiss consideran que cuando un plano del cristal intersecta a cualquier eje, se describe como una unidad; y si corre paralelo a cualquier eje, entonces se le designa por ∞. Los índices de Miller son simplemente los recíprocos de estas intersecciones de Weiss. Por lo tanto el plano 110 de Miller corresponde al 11[∞] de Weiss. El plano más claro en la figura 1.1.9. es el plano (111), ya que intersecta los ejes en 1a, 1b y 1c.

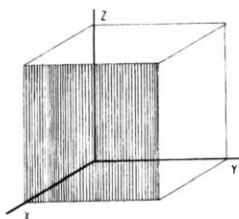
Las intersecciones negativas se identifican más fácilmente con una barra superior. Se usan paréntesis hkl para representar a los planos (y sin comas), sin confundir, con las direcciones individuales, las cuales se señalan con paréntesis cuadrados.

La selección del origen en la figura 1.1.9. 0 ó 0', es arbitraria, se puede usar ya sea (0 1/2 0) o bien, (0 1 0) para asignar índices al plano de la derecha. Los índices (010) son más simples de expresar y escribir; por lo tanto, es la que se usa. Esto es permisible ya que los tres planos sombreados son geoméricamente idénticos y se comportan de la misma manera durante la deformación plástica.

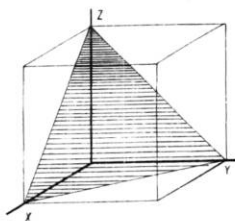
Una vez más estos planos son paparelos e idénticos (sólo desplazados de 1/2 en la dirección x y 1/2 en la dirección z). Normalmente no es necesario distinguir entre los planos (0 1 0), (0 1/2 0) y (0 2 0). Como resultado usamos los índices con el conjunto de enteros más pequeños.



plano (001) MILLER
 $(\infty \infty 1)$ WEISS



plano (100) MILLER
 (100∞) WEISS



plano (111) MILLER
 (111) WEISS

FIG. 1.1.9

ANISOTROPÍA

Propiedad general de la materia según la cual determinadas propiedades físicas-elásticas como temperatura, conductividad, velocidad de propagación de la luz, etc. varían según la dirección en que son examinadas. El fenómeno es más acusado en los sólidos cristalinos, en los que se evidencia una relación directa con la estructura atómica y molecular del cuerpo en cuestión. Los cuerpos que no son anisotrópicos constituyen una excepción.

Se explicará con más detalle en el siguiente ejemplo: De la sal gema se puede tornear una bola que no se diferencia de su aspecto exterior de la de un modelo de vidrio (que es amorfo), no obstante, un simple experimento puede mostrar que dicha bola está hecha de una sustancia cristalina. Para ello es necesario calentar la bola y colocarla sobre una placa de parafina. Como consecuencia de la desigual conductividad térmica del cristal NaCl en distintas direcciones, la parafina alrededor de la bola no se fundirá en forma uniforme.

Los cristales se pueden definir con las siguientes propiedades físicas:

- a) Escalares: densidad, capacidad calorífica, etc., que se determinan dando valores numéricos de las magnitudes físicas que definen estas propiedades.
- b) Vectoriales: conductividad térmica, resistencia eléctrica, etc. Se determinan dando los valores que caracterizan su magnitud en cada una de las direcciones características del cristal.
- c) Tensoriales: constantes dieléctricas relativas, propiedades elásticas, etc. Se determinan dando sus valores en más de tres direcciones del cristal.

Todas estas propiedades son diferentes, dependiendo del tipo de unión y estructura que caracteriza al cristal.

1.2 ESTRUCTURA CRISTALINA

- A) SÓLIDO CRISTALINO O CRISTAL
- B) CELDA UNITARIA
- C) REDES DE BRAVAIS
- D) CELDAS UNITARIAS DEL SISTEMA CÚBICO
 - a) Celda unitaria primitiva
 - b) Celda unitaria centrada en el cuerpo
 - c) Celda unitaria centrada en las caras
- E) RELACIÓN DE ARISTAS A LOS RADIOS DE LOS ÁTOMOS EN LAS CELDAS UNITARIAS
- F) NÚMERO DE COORDINACIÓN
- G) NÚMERO DE ÁTOMOS POR CELDA UNITARIA
- H) FACTOR DE EMPAQUETAMIENTO
- I) DENSIDAD DE UNA CELDA UNITARIA
- J) ALOTROPÍA O POLIMORFISMO
- L) AUTOEVALUACIÓN

SÓLIDO CRISTALINO O CRISTAL

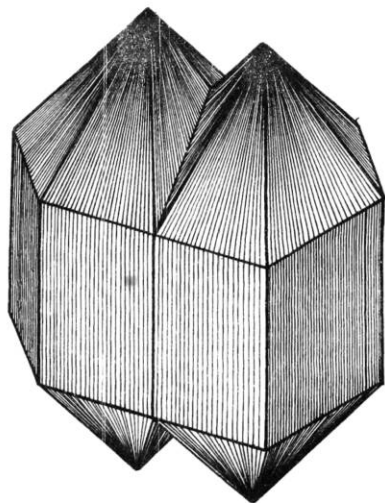


Fig. 1.2.1.

SÓLIDO CRISTALINO O CRISTAL

Cuando una sustancia líquida pura se enfría hasta su punto de congelación, puede sobreenfriarse o desprender energía y formar un sólido cristalino o cristal que es un cuerpo que posee una estructura geométrica definida. La figura 1.2.1. representa a un sólido cristalino de gran tamaño.

La cristalización se produce isotérmicamente con su respectiva pérdida de energía. El estado cristalino es considerado como el único estado realmente sólido, además en él las moléculas ocupan posiciones definidas en relación con sus moléculas vecinas. En tales arreglos, existe una distribución geométrica ordenada llamada red cristalina.

CELDA UNITARIA

La celda unitaria es el menor paralelepípedo que contiene los átomos o iones imprescindibles exigidos para conservar las propiedades geométricas, físicas y químicas del cristal al que pertenece. Una celda debe contener un número entero de los componentes de la red.

REDES DE BRAVAIS

Una red se constituye tomando en consideración un conjunto de puntos imaginarios que tienen una relación fija con los iones, átomos o moléculas en el cristal y puede considerarse como una especie de esqueleto o bastidor sobre el que se construyen los cristales propiamente dichos. Estos puntos se forman, suponiendo que el espacio esté dividido por tres conjuntos de planos, de tal modo que todos los planos de cada uno de esos conjuntos sean paralelos entre sí y estén igualmente espaciados. Esta división del espacio producirá un conjunto de celdas, todas ellas idénticas en tamaño, forma y orientación.

Cuando las redes espaciales se construyen de tal forma que los puntos se presentan sólo en los vértices de una celda unitaria, se obtienen los siete sistemas cristalinos como ya se indicaron: Cúbico, Tetragonal, Hexagonal, Ortorrómbico, Monoclínico, Triclínico y Rombohédrico; sin embargo existen otros arreglos de puntos que satisfacen los requisitos de una red espacial. Así, las redes o celdas unitarias que se pueden tener para algún sistema cristalino son: 1) primitivas, con puntos sólo en los vértices de la celda, 2) centradas en las caras, que tienen puntos en todos los vértices y en el centro de cada cara, 3)

centradas en el cuerpo, con puntos en los vértices y en el centro de la celda y 4) centradas en las bases, con puntos en los vértices y en el centro de la base y la tapa de la celda. El número total de estas redes espaciales de Bravais para los siete sistemas cristalinis asciende a catorce (ver figura 1.1.1.).

CELDAS UNITARIAS DEL SISTEMA CÚBICO O REGULAR

El sistema cúbico puede presentar tres tipos de modificaciones en los que se pueden acomodar los átomos o iones en su poliedro fundamental (ver figura 1.2.2.).

a) Celda unitaria primitiva. (P)

Se le denomina así al arreglo de átomos o iones que ocupan los sitios de la red equivalentes únicamente a los ocho vértices del cubo. En este caso se debe hacer notar que cada vértice de todos los cubos es un punto convergente de ocho cubos vecinos, por lo que el átomo situado en el vértice está siendo compartido por ocho celdas unitarias al mismo tiempo.

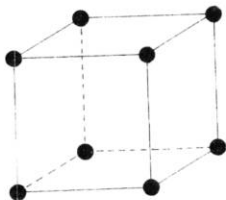
b) Celda unitaria centrada en el cuerpo. (I)

Esta celda tiene la característica de contener un átomo o ión en el centro de cubo, además de los situados en cada uno de sus ocho vértices.

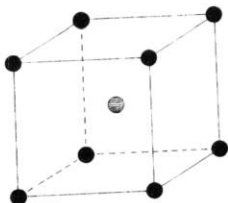
c) Celda unitaria centrada en las caras. (F)

Esta celda posee los ocho átomos o iones en cada vértice, pero en lugar de tener el del centro del cuerpo, contiene uno en el centro de cada una de sus seis caras. En este caso, este átomo o ión se comparte con otros cubos adyacentes.

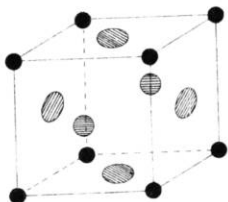
CELDA UNITARIAS DEL SISTEMA CÚBICO O REGULAR



Celda unitaria cubica
Simple o primitiva (P)



Celda unitaria cúbica
Centrada en el cuerpo
(I)



Celda unitaria cúbica
Centrada en las caras
(F)

Fig. 1.2.2.1

RELACIÓN DE ARISTAS A LOS RADIOS DE LOS ÁTOMOS EN LAS CELDAS UNITARIAS

a) Cúbica primitiva.

La representación de celdas unitarias es más clara cuando utiliza los cuerpos geométricos, y en sus sitios característicos coloca los puntos (átomos o iones) que lo forman; véase por ejemplo la figura 1.2.3.a. En otras ocasiones es más conveniente mostrar el apilamiento de esferas, que toma en cuenta que las esferas (átomos o iones) realmente deben estar tocando para considerar un enlace entre ellas.

Tomando en cuenta esta segunda representación (ver figura 1.2.3.b) se observa que para una celda cúbica primitiva, la arista de cada cubo está formada por los radios de dos esferas. De esta manera, conociendo el radio de el(los) elemento(s) que forma(n) un compuesto determinado, se podrá calcular la arista de su celda unitaria mediante la relación:

$$a = 2r$$

b) Cúbica centrada en el cuerpo.

Para una celda cúbica centrada en el cuerpo, los átomos entre vértices no se tocan, pero los tres que se encuentran a lo largo de la diagonal que une dos vértices pasando por el centro del cuerpo sí se tocan, de tal manera que se utilizan los dos radios de la esfera del centro y un radio de cada una de las dos de los vértices mencionados para calcular la hipotenusa H. Posteriormente, si se utiliza una arista "a" como cateto y la sección x (ver figura 1.2.4.) como segundo cateto, se puede aplicar dos veces la relación de Pitágoras $h^2 = a^2 + b^2$, se tiene:

$$x = \text{diagonal en la base del cubo}$$

y

$$a \text{ y } b = a = \text{aristas del cubo}$$

entonces:

$$x^2 = 2a^2$$

Si ahora se considera el segundo triángulo formado por la diagonal H descrita antes, se tiene:

$$(4r)^2 = a^2 + x^2$$

como:

$$x^2 = 2a^2$$

entonces:

$$(4r)^2 = a^2 + 2a^2$$

por lo tanto:

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

CELDA UNITARIA PRIMITIVA (P).

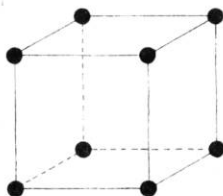


Figura a.

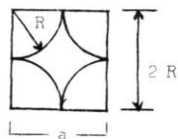
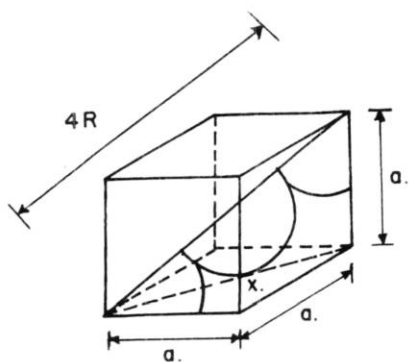
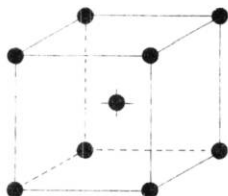


Figura b.

Relación de radios de los átomos con las aristas del cubo

Fig. 1.2.3.

RED DE BRAVAIS
CÚBICA CENTRADA EN EL CUERPO





-  Átomo en el vértice.
-  Átomo en el centro del cuerpo.

Fig. 1.2.4

c) Cúbica centrada en las caras.

Esta celda es muy sencilla de calcular, pues se toma en cuenta cualquiera de sus caras. En éstas, las esferas de los vértices no se tocan; pero la diagonal que une dos vértices opuestos pasando por el centro de la cara sí lo hace (ver figura 1.2.5.). Por lo tanto:

$$h = 4r$$

entonces:

$$(4r)^2 = a^2 + a^2$$

$$(4r)^2 = 2a^2$$

por lo tanto:

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$



92715

RED DE BRAVAIS
CÚBICA CENTRADA EN LAS CARAS

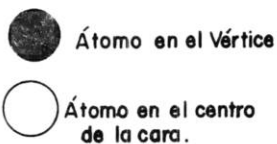
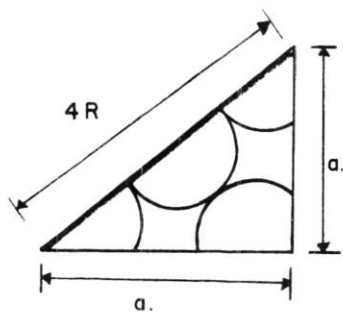
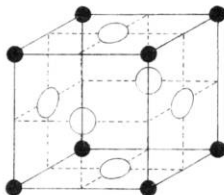
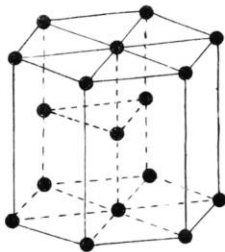


Fig. 1.2.5.

RED DE BRAVAIS
HEXAGONAL COMPACTO



CONSTANTES CRISTALÓGRAFICAS:

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

ELEMENTOS DE SIMETRÍA:

Centro: 1

Ejes: 1 E^6 , 6 E^2

Planos: 1 P , 6 P'

Total: Centro = 1

Ejes = 7

Planos = 7

Definición.- Simplemente se refiere al número de átomos de los primeros vecinos que tiene un átomo (los que están directamente en contacto con él).

Existen tres factores que controlan el número de coordinación de un átomo: el primero es la covalencia, es decir, el número de ligas covalentes alrededor de un átomo, y que depende del número de sus electrones de valencia. Por ejemplo: los halógenos del grupo VII de la tabla periódica forman sólo una liga y por eso sólo tienen como número de coordinación uno y los elementos del grupo VI están mantenidos en una molécula con dos ligas y normalmente tienen un número de coordinación de dos. Los elementos del grupo V, que es donde se encuentra el nitrógeno y el fósforo, tienen un número de coordinación de tres.

El segundo factor que afecta el número de coordinación es el acumulamiento atómico.

Como se libera energía cuando los átomos o iones se acercan más (hasta que se logra una distancia de equilibrio), un material se vuelve más estable si los átomos están acomodados de manera más cercana, y su distancia es muy reducida.

Y el último factor es la relación de radios que existen entre los átomos que forman una sustancia iónica, ya que además de tener que satisfacer la relación de cargas positivas y negativas entre ellos, dos iones de la misma carga no pueden tocarse (se repelen), por lo tanto cada ión debe estar completamente rodeado de iones de carga contraria.

El número de coordinación de una celda unitaria cúbica primitiva se puede calcular seleccionando el átomo de uno de sus vértices para observar los que están directamente en contacto con él. Se observa que hay uno arriba y otro abajo de él, uno adelante y otro atrás, y por último uno a la derecha y otro a la izquierda, dando un total de seis.

Para una celda cúbica centrada en el cuerpo es suficiente con seleccionar el átomo del centro y tomar en cuenta los ocho que lo rodean en cada uno de los vértices, es decir, cuatro arriba y cuatro abajo de él.

Para las celdas cúbica centrada en las caras y hexagonal compacta, basta con recordar los apilamientos de esferas (ver figuras 1.1.7. y 1.1.8.) AB y ABC en los que se puede observar seis vecinos alrededor de un átomo en el mismo plano, y tres directamente arriba y abajo en los planos contiguos, dando un total de 12 para cada una.

NÚMERO DE ÁTOMOS POR CELDA UNITARIA

Una celda unitaria debe contener un número entero de los componentes de la red, sean éstos átomos, iones o moléculas.

- a) Como se mencionó anteriormente, en la estructura cúbica primitiva se tiene en cada uno de los ocho vértices del cubo, un octavo de átomo, lo que sumado da un átomo. De aquí se deduce que cada átomo, en este caso, está formando parte de ocho celdas unitarias al mismo tiempo.
- b) La estructura cúbica centrada en el cuerpo contiene $8 \times 1/8$ átomos = 1 átomo, en las posiciones de los vértices más un átomo en la posición central, o sea un total de dos átomos por celda.
- c) En la estructura cúbica centrada en las caras, se tiene que $8 \times 1/8$ = 1 átomo en los vértices más seis caras por $1/2$ de átomo da un total de $1 + 3 = 4$ átomos por celda unitaria.

Debe tenerse en cuenta que se pueden visualizar otras celdas unitarias a partir de las dos últimas estructuras cúbicas. La celda unitaria de los cristales hexagonales empaquetados en forma compacta puede obtenerse a partir de tres celdas unitarias romboédricas centradas en el cuerpo con dos átomos en cada una o como un hexágono completo (ver figura 1.2.x)

- d) Ya que cada átomo en cada uno de los seis vértices del hexágono está siendo compartido por seis celdas unitarias contiguas, le toca $1/6$ de átomo por cada vértice; pero como son doce vértices los que conforman un hexágono completo (los dos caras arriba y abajo del cuerpo) le queda un total de dos átomos por vértice. Este cuerpo tiene además dos átomos en cada centro de las dos caras que son a su vez compartidas por otras celdas contiguas; esto hace $1/2$ átomo \times dos caras = 1 átomo. Y por último, la celda posee tres átomos no compartidos que se encuentran en el centro del cuerpo (ver figura 1.2.x).

Por lo tanto se tiene:

$$(1/6 \text{ átomo} \times 12 \text{ vértices}) + (1/2 \text{ átomo} \times 2 \text{ caras}) + 3 \text{ átomos}$$

$$2 + 1 + 3 = 6 \text{ átomos totales}$$

FACTOR DE EMPAQUETAMIENTO

Es la relación del volumen de los átomos contenidos en la celda unitaria entre el volumen de la celda unitaria.

$$F.E. = \frac{\text{VOLUMEN DE ÁTOMOS (Volumen de esferas presentes)}}{\text{VOLUMEN DE LA CELDA UNITARIA (paralelepípedo considerado)}}$$

El factor de empaquetamiento (FE) depende de la forma de la celda unitaria y el número de coordinación de la sustancia de la que se trate. A continuación se detalla la forma de calcular el FE de las diversas celdas unitarias cúbicas y la hexagonal.

a) Celda cúbica primitiva. (cP)

Cálculos:

Arista en función de los radios: $a = 2r$

Volumen de la celda unitaria: $V = a^3$

$$V = (2r)^3$$

Volumen de un átomo (esfera dura): $4/3\pi r^3$

Número de átomos contenidos en la celda unitaria: 1

Va que: $(1/8 \text{ átomo} \times 8 \text{ vértices}) = 1 \text{ átomo total}$

Por lo tanto:

$$FE = \frac{1 \text{ átomo} \times 4/3\pi r^3}{(2r)^3} = 0.58$$

Este resultado demuestra que sólo un poco más de la mitad del volumen disponible (58%) está ocupado por los átomos, es decir, se encuentra desperdiciado casi la mitad del espacio disponible.

b) Celda cúbica centrada en el cuerpo. (cI)

Cálculos:

$$\text{Arista "a" en función de los radios: } a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

$$\text{Volumen de la celda unitaria} = a^3 = \frac{4r}{\sqrt{3}}^3$$

Número de átomos contenidos
en la celda unitaria: 2

Ya que: $(1/8 \text{ átomos} \times 8 \text{ vértices}) + 1 \text{ átomo centro} = 2 \text{ átomos totales}$

Por lo tanto:

$$FE = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4r}{\sqrt{3}}^3} = 0.68 \rightarrow 68\%$$

Con este resultado se manifiesta una mayor eficiencia de empaque que con la celda anterior.

c) Celda cúbica centrada en las caras. (cF)

Cálculos:

$$\text{Arista en función de los radios: } a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

$$\text{Volumen de la celda unitaria: } V = a^3 = \frac{4r}{\sqrt{2}}^3$$

Número de átomos contenidos
en la celda unitaria: 4

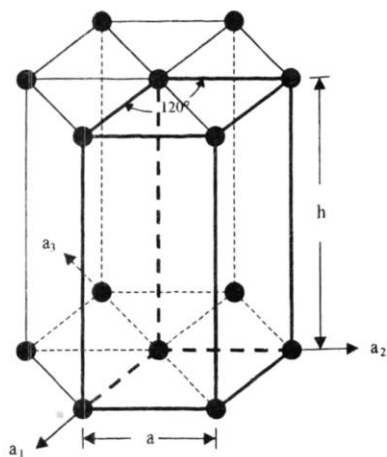
Ya que: $(1/8 \text{ átomos} \times 8 \text{ vértices}) + (1/2 \text{ átomos} \times 6 \text{ caras}) =$

$$1 + 3 = 4 \text{ átomos totales}$$

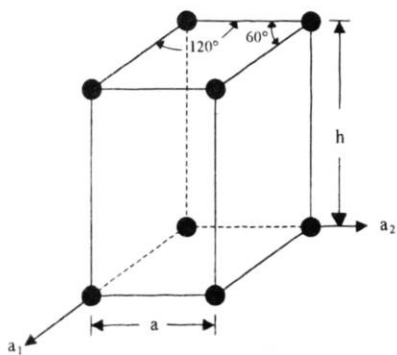
Por lo tanto:

$$FE = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4r}{\sqrt{2}}^3}$$

Lo que equivale a casi $3/4$ partes del volumen ocupado por átomos, lo que da la máxima eficiencia posible.



Representación hexagonal



Representación rómbica

Figura 1.2.6

d) Celda hexagonal compacta.

Cálculos:

Volumen de átomos: $4/3\pi r^3$

Número de átomos contenidos
en la celda unitaria: 6

Volumen de la celda unitaria:

Considerando los tres átomos centrales más uno en el centro de la parte superior de la figura 1.2.x calculamos el valor de "x" por el teorema de Pitágoras:

$$x^2 + r^2 = (2r)^2$$

$$x = \sqrt{4r^2 - r^2} = r\sqrt{3}$$

para el valor de x' tenemos que:

$$x' = x/3 = \frac{r\sqrt{3}}{3}$$

para el valor de "y" se tiene que:

$$y^2 = x'^2 + r^2$$

entonces:

$$y^2 = \frac{r^2 \cdot 3}{9} + r^2$$

$$y = \frac{\sqrt{12} r^2}{9} = r\sqrt{4/3}$$

Estos tres átomos forman un tetraedro equilátero con aristas $a = 2r$. De la geometría:

$$h'^2 + y^2 = r^2$$

entonces:

$$h'^2 = 4r^2 - r\sqrt{4/3}$$

de aquí que:

$$h' = r\sqrt{8/3}$$

pero:

$$h = 2h'$$

entonces es igual a: $h = 2r \sqrt{8/3} = 4r \sqrt{2/3}$

Tenemos que el volumen de la celda unitaria es igual al volumen del hexágono = $1/2 (n) (apotema) (a) (h)$, siendo n = número de lados.

apotema ----> $ap.^2 = 4r^2 - r^2$, entonces: $ap. = r \sqrt{3}$



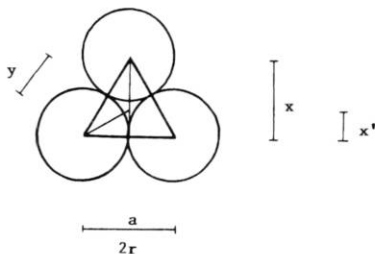
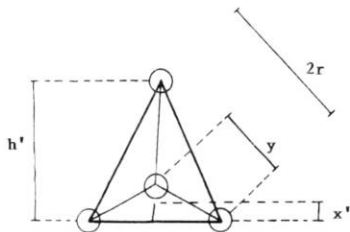
$$a = 2r \quad y \quad h = 4r \sqrt{2/3}$$

Sustituyendo:

$$\text{Vol. del hexágono} = 1/2 (6) (r \sqrt{3}) (2r) (4r \sqrt{2/3}) = 33.909 r^3$$

El factor empaquetamiento es:

$$FE = \frac{(6) 4/3 \pi r^3}{33.909 r^3} = 0.74$$



DENSIDAD

La densidad de un cuerpo sólido o líquido es el cociente entre la masa de un cierto volumen de ese cuerpo y la del mismo volumen de agua, medidos a la misma temperatura.

Los metales llamados "ligeros" como el aluminio, el magnesio, etc. tienen una densidad inferior a 3. Por otro lado, los metales "pesados" como el plomo, el mercurio y el platino, tienen una densidad superior a 10. Algunos metales raros, como el sodio y el potasio, son menos densos que el agua.

Se puede calcular la densidad de una celda unitaria conociendo el número de átomos o iones presentes, la masa de ellos y el tipo de celda unitaria que presentan.

POLIMORFISMO O ALOTROPÍA

Dos moléculas pueden poseer estructuras diferentes aún cuando sus composiciones sean idénticas. En química orgánica llamamos a esas moléculas isómeros. En los sólidos cristalinos ocurre una situación análoga que es extremadamente importante. Los polimorfos son dos o más tipos distintos de cristales que tienen la misma composición (cuando se encuentran en sólidos elementales se usa a veces el término de alótropos).

El ejemplo más familiar es la existencia del grafito y el diamante como polimorfos del carbono.

El principal ejemplo del polimorfismo en metales será el hierro, ya que toda nuestra capacidad de tratar térmicamente el acero y de modificar sus propiedades proviene del hecho de que, cuando el hierro se calienta, cambia de retículo cI a una red cF. Más aún, el cambio es reversible cuando el hierro se enfria. A la temperatura ambiente el hierro cI tiene un número de coordinación de 8, un factor de empaquetamiento de 0.68 y un radio atómico de 1.241 Ao. El hierro puro cambia a cF a 912°C, punto en el que su número de coordinación es 12, su factor de empaquetamiento es 0.74 y su radio atómico es 1.29 Ao.

Muchas otras composiciones tienen dos o más formas polimórficas; en realidad, algunas como el SiC, tienen hasta 20 modificaciones cristalinas, sin embargo, esto es poco común.

FORMULARIO PARA EL CÁLCULO DE ALGUNAS CONSTANTES
CRISTALOGRAFICAS DE LAS REDES DE BRAVAIS.

CONSTANTE CRISTALOGRAFICA	FÓRMULA	PRIMITIVA	CENTRADA EN EL CUERPO	CENTRADA EN CARAS
NÚMERO DE ÁTOMOS POR CELDA UNITARIA	Na	1	2	4
ARISTA EN FUNCIÓN DEL RADIO ATÓMICO	a	$a = 2r$	$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$	$a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$
NÚMERO DE COORDINACIÓN	Nc	6	8	12
VOLUMEN OCUPADO POR LOS ÁTOMOS	Va	$\frac{4}{3}\pi r^3$	$2 \times \frac{4}{3}\pi r^3$	$4 \times \frac{4}{3}\pi r^3$
VOLUMEN DE LA CELDA UNITARIA	Vcu	$(2r)^3$	$\left(\frac{(4r)}{\sqrt{3}}\right)^3$	$\left(\frac{(4r)}{\sqrt{2}}\right)^3$
FACTOR DE EMPAQUETAMIENTO (FE)	Va/Vcu	52 %	64 %	74 %
DENSIDAD (m/V)	$\frac{Na \times PA^*}{Vcu}$	$\frac{PA}{(2r)^3}$	$\frac{2 \times PA}{\left(\frac{(4r)}{\sqrt{3}}\right)^3}$	$\frac{4 \times PA}{\left(\frac{(4r)}{\sqrt{2}}\right)^3}$

* PA = PESO ATOMICO DEL ELEMENTO (P.A./Nº Avogadro)

1.- Dibujar:

- i) Empaquetamiento AB AB ...
- ii) Empaquetamiento ABC ABC ...

2.- Dibujar y dar la notación de Weiss y de Miller a los tres planos principales de una estructura cúbica simple.

3.- Dibujar las celdas unitarias de:

- Estructura cúbica regular simple (P)
- Estructura cúbica centrada en las caras (F)
- Estructura cúbica centrada en el cuerpo (I)
- Estructura hexagonal compacta (HC)

4.- Deducir el número neto de átomos contenidos en cada una de las siguientes celdas unitarias:

- Cúbica regular
- Cúbica centrada en las caras
- Cúbica centrada en el cuerpo
- Hexagonal compacta

5.- Encontrar la relación existente entre las aristas de un cristal cúbico simple en función de los radios de los átomos que la forman.

6.- Repetir el número anterior para:

- Un cristal cúbico centrado en las caras
- Un cristal cúbico centrado en el cuerpo
- Un cristal hexagonal

7.- Calcular el volumen ocupado por los átomos en cada una de las tres celdas cúbicas y la hexagonal.

8.- Calcular el factor de empaquetamiento de cada una de las tres celdas cúbicas y la celda hexagonal.

9.- Calcular el número de coordinación de cada una de las tres celdas cúbicas y la celda hexagonal.

1.3 CRISTALES METÁLICOS

- A. ENALCE METÁLICO
 - EMPAQUETAMIENTO COMPACTO
 - NUCLEACIÓN Y DENDRITAS
 - GRANO Y LIMITE DE GRANO
 - SÓLIDO POLICRISTALINO
 - TEMPLADO
- B. DEFECTOS
 - 1) PUNTUALES
 - 2) LINEALES
- C. PROPIEDADES DE LOS SOLIDOS METALICOS
- D. SOLUCIONES SÓLIDAS. ALEACIONES
 - 1) INTERSTICIALES
 - 2) SUBSTITUCIONALES
- E. AUTOEVALUACIÓN # 3

ENLACE METÁLICO

La falta de iones cargados opuestamente en la estructura metálica y la falta de suficientes electrones de valencia para formar un enlace covalente verdadero hace necesario que más de dos átomos compartan electrones de valencia. Cada átomo de metal contribuye con sus electrones de valencia a formar una "nube" electrónica negativa. Estos electrones no están asociados con un ión particular, sino que se mueven libremente entre los iones metálicos positivos en niveles de energía definidos. Los iones metálicos se mantienen juntos en virtud de su atracción mutua para la nube electrónica negativa. Cabe pensar que el enlace metálico es una extensión del enlace covalente aplicado a numerosos átomos.

EMPAQUETAMIENTO COMPACTO

Hay tres estructuras metálicas frecuentes y casi todos los metales adoptan una u otra de ellas. Dos se basan en el empaquetamiento compacto de esferas, es decir, los iones metálicos se disponen de manera que ocupen el espacio tan íntimamente como les sea posible. Estas dos estructuras son: el empaquetamiento hexagonal compacto y el empaquetamiento cúbico compacto que fueron tratados anteriormente.

La tercera estructura metálica frecuente es la cúbica centrada en el cuerpo, la cual no es de empaquetamiento compacto y su número de coordinación es ocho. Estos elevados números de coordinación son típicos de las estructuras metálicas.

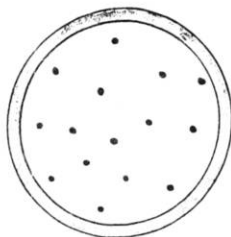
NUCLEACIÓN Y DENDRITAS

En estado líquido no existe un orden de largo alcance de los átomos, ahora bien, una vez que el metal líquido ha sido vertido en el molde y cuando se ha enfriado por debajo de su punto de solidificación, aparecen núcleos de cristales de metal sólido. El enfriamiento produce una extensa nucleación en múltiples pequeños granos denominados cristales fríos. La solidificación prosigue hacia el centro por crecimiento de estos núcleos o a través de nuevos núcleos que se van a formar a medida que disminuye la temperatura.

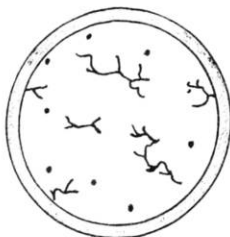
Los metales generalmente solidifican por formación de cristales en forma de espigas con ramas laterales, llamados dendritas. Estas crecen a partir de cada núcleo cristalino hasta que encuentran otras dendritas en cuyo momento se entrelaza y refuerza a medida que el líquido solidifica dando un sólido completo. (Ver figura 1.3.1)

Los cristales formados durante el crecimiento hacia el centro del lingote tienden a dar granos aciculares llamados cristales columnares. En el centro del lingote la velocidad del enfriamiento es menor y una nucleación desordenada da lugar a una región en la que los núcleos crecen igualmente en todas direcciones formando poliedros complejos que se conocen como estructura de granos equiaxiales.

NUCLEACIÓN.- Aparición de puntos de solidificación



DENDRITAS.- Aparecen pequeñas arborescencias



GRANOS.- Aparecen celdas unitarias con orientaciones diferentes de grano a grano, a la interfase entre los granos se le llama límite de grano.

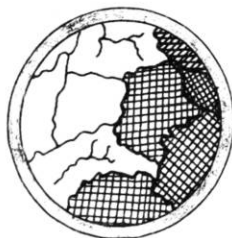


Fig. 1.3.1

GRANO

Aún cuando un material pueda contener sólo una estructura, dicho material contiene muchos cristales de varias orientaciones. A estos cristales individuales se les llama granos. La forma de un grano en un sólido está controlada usualmente por la presencia de los granos que lo rodean. (Ver figura 1.3.2)

LÍMITE DE GRANO

Dentro de cualquier grano particular todas las celdas unitarias están arregladas con una orientación y un patrón. Sin embargo, en la frontera de grano entre dos granos adyacentes hay una zona de transición la cual no está alineada con ninguno de los granos.

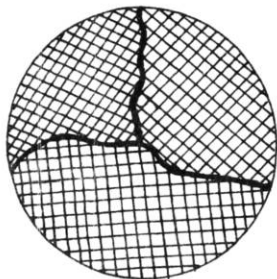
SÓLIDO POLICRISTALINO

Los materiales con muchos granos se llaman poligranulares o, más comúnmente, policristalinos.

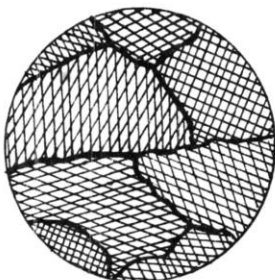
Cristales adyacentes tienen orientaciones diferentes, por lo que se presenta una frontera de grano entre ellos; la forma y tamaño del grano es consecuencia del crecimiento del mismo.

TEMPLADO

Al someter un material a un proceso de calentamiento adecuado, las fronteras de grano se mueven hacia el centro de curvatura, como resultado de ello los granos pequeños desaparecen, a expensas de los mayores; por lo que resulta un mayor tamaño de grano y la disminución o desaparición de zonas de tensión.



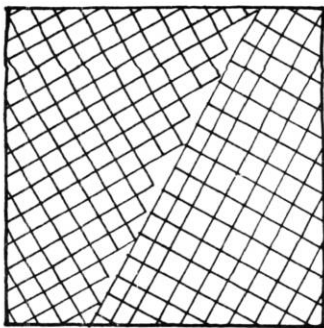
Orientaciones diferentes en 3 granos cristalinos



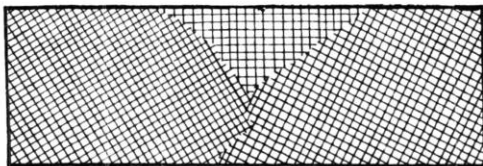
Frontera o límite de grano

Fig. 1.3.2

TIPOS DE GRANOS EN LOS CRISTALES METÁLICOS



Mayor Grano entorpece la conductividad eléctrica.

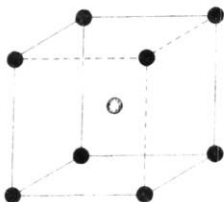


Grano Fino favorece la conductividad eléctrica.

En general los cristales metálicos favorecen la conductividad eléctrica, pero si se calientan, entorpecen la misma, y la favorecen debido a una nube de electrones que forman.

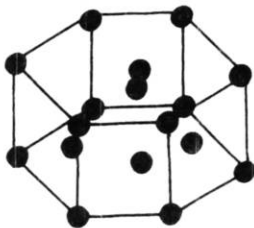
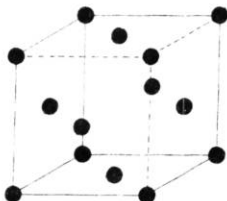
SISTEMAS CRISTALINOS MÁS COMUNES EN LOS METALES

En general los metales tienden a cristalizar en los sistemas más compactos, esto es, hexagonal compacto, cúbico centrado en las caras y, por último, cúbico centrado en el cuerpo.



El hierro a altas temperaturas cristaliza en c.c. cuerpo.

El cobre, aluminio, plomo, plata y níquel cristalizan en c.c. caras.



El sistema hexagonal compacto es el más estable; por lo que metales que cristalizan en este sistema poseen puntos de fusión más elevados.

DEFECTOS QUE PRESENTAN EN GENERAL LOS METALES

Raras veces los cristales son perfectos. Muchas veces las propiedades importantes de los materiales cristalinos están determinados por los diversos tipos de imperfecciones que contienen.

Las descritas como alteraciones de la red espacial que por esa razón son llamadas imperfecciones reticulares y pueden ser caracterizadas geométricamente, según que el centro de la alteración esté en un punto, a lo largo de una línea o sobre una superficie.

En general los cristales reales no están compuestos simplemente por átomos idénticos situados en posiciones idénticas, sobre una red tridimensional que se repite regularmente sino que contienen imperfecciones o defectos que alteran la red espacial.

Como ésta es un concepto geométrico, es natural clasificar geométricamente las imperfecciones reticulares. Así las imperfecciones dimensionales (puntuales), unidimensionales (lineales y bidimensionales (superficiales)), son tratadas separadamente. También existen imperfecciones tridimensionales (de volumen), tales como la excitación térmica de todos los átomos que están fuera de sus posiciones reticulares, pero no serán tratadas en esta parte.

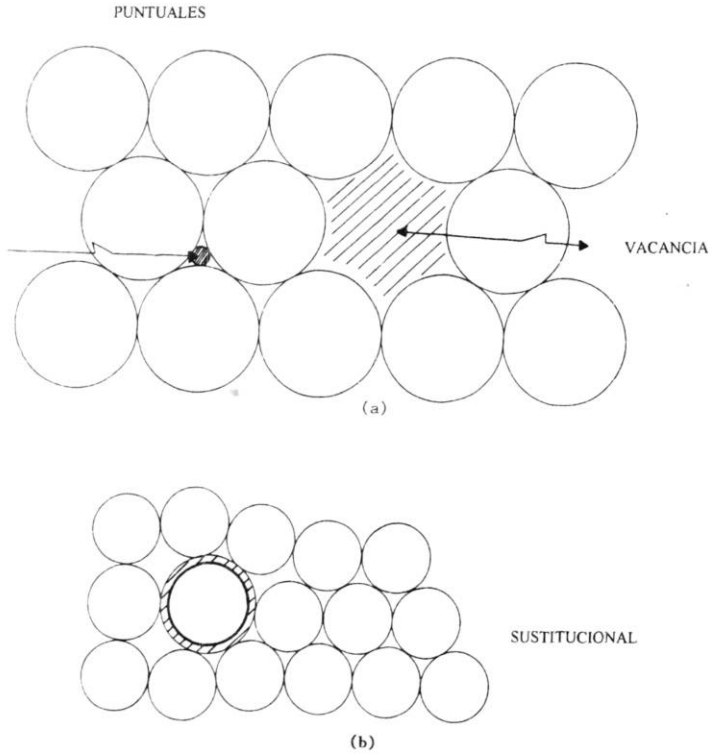
IMPERFECCIONES PUNTUALES

Una imperfección puntual es una interrupción muy localizada en la regularidad de la red. Como regla, aparece una imperfección puntual debido a la ausencia de un átomo de la matriz (que estaría presente en un cristal perfecto), a la presencia de un átomo de impureza, o a que un átomo de la matriz está colocado en una posición incorrecta (sitio no ocupado en el cristal perfecto).

La ausencia de un átomo de un sitio normalmente ocupado se llama vacancia, pero existen otros tipos de defectos puntuales que involucran átomos en posiciones intersticiales o que se encuentran substituyendo el lugar dejado por un átomo de la matriz. (Ver figura 1.3.3)

Tales defectos pueden ser consecuencia de un empaquetamiento imperfecto durante la cristalización original, o pueden resultar de vibraciones térmicas de los átomos a temperaturas elevadas. Esto se debe a que a medida que la energía térmica aumenta hay una mayor probabilidad de que algunos átomos se salgan de sus posiciones de energía más baja.

Figura 1.3.3 DEFECTOS PUNTUALES



PUNTUALES: Involucran 1 ó 2 átomos, y son de 3 tipos:

- a) VACANCIA
- b) SUSTITUCIONAL
- c) INTERSTICIO

DEFECTOS LINEALES

El defecto lineal más común dentro de un cristal es una dislocación, que viene siendo el borde de un plano extra de átomos dentro de una estructura cristalina.

Hay zonas de compresión y de tensión que acompañan a la dislocación de borde, de tal manera que hay un aumento neto en la energía a lo largo de la dislocación.

DISLOCACIÓN DE TORNILLO

Tiene desplazamiento, o vector Burgers (desplazamiento de los átomos alrededor de la dislocación) paralelo al defecto lineal. Hay esfuerzos de corte asociados a los átomos adyacentes, por lo que hay energía extra involucrada en estas dislocaciones.

Las dislocaciones de borde aparecen cuando hay un ligero desequilibrio en la orientación de partes adyacentes del cristal que está creciendo, de tal manera que se introduce o se elimina una hilera extra de átomos.

La dislocación de tornillo proporciona facilidades para el crecimiento del cristal.

PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS

Estos materiales se caracterizan por su alta conductividad tanto térmica como eléctrica. Son opacos y pueden ser pulidos para obtener un alto brillo. Estas propiedades son debidas a las características de su enlace en el que los electrones son móviles, están deslocalizados y además están compartidos por un gran número de cationes lo que les permite transportar una corriente de electrones, así como también responder a las vibraciones electromagnéticas de la luz para poder brillar.

Por lo común son relativamente pesados y deformables. Debido a las tres posibles estructuras que se presentan en los metales estos tienen la facilidad de sufrir deformaciones elásticas o plásticas con un simple reacomodo o deslizamiento de sus planos cristalinos.

Sus formas de empaquetamiento así como la fuerza de su enlace permiten a los metales ofrecer una alta resistencia a los esfuerzos de tensión y compresión, tienen gran dureza y tenacidad como también altos puntos de fusión y ebullición.

ALEACIONES INTERSTICIALES Y SUBSTITUCIONALES.

La aleación es la unión homogénea íntima de dos o más metales o un metal con un no metal a través de fusión simultánea o producción directa como el acero.

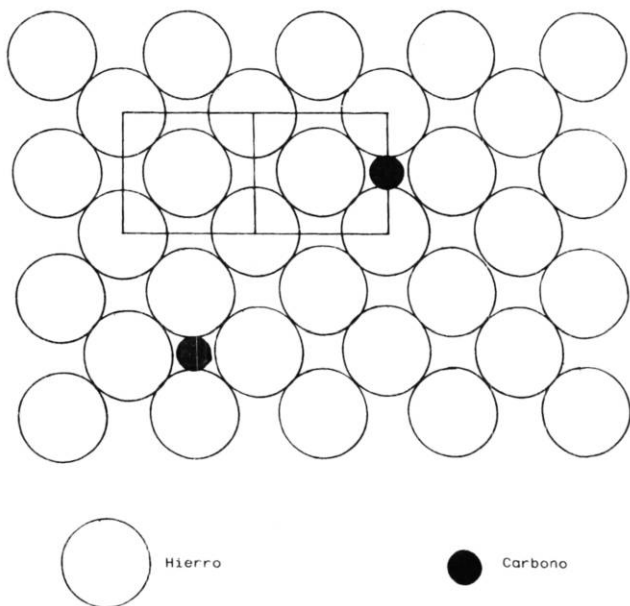
En general, la aleación presenta propiedades físicas distintas a las de sus componentes aumentando su dureza y resistencia.

Las aleaciones resultarán monofásicas siempre y cuando no se excedan los límites de su solubilidad en el estado sólido, como el latón -aleación monofásica de cobre y zinc-. Las aleaciones polifásicas se producen cuando es excedido el límite de solubilidad en el estado sólido como en el acero.

ALEACIONES INTERSTICIALES.- Son las aleaciones en las que un átomo pequeño pueda estar localizado en los intersticios entre átomos más grandes. Por ejemplo el carbono en el hierro. (Ver figura 1.3.4)

ALEACIONES SUBSTITUCIONALES.- Este tipo de aleaciones se forman fácilmente cuando los átomos solventes y los solutos tienen tamaños semejantes y estructuras electrónicas comparables. Tal es el caso de los metales individuales del latón, cobre y zinc. Cuando se le añade zinc al cobre, aquel sustituye fácilmente al cobre en la red centrada en las caras hasta que han sido reemplazados un máximo de casi 40% de átomos de cobre. En estas soluciones de cobre y zinc la distribución es totalmente al azar. Otros ejemplos de este tipo de aleaciones son el monel formado de cobre y níquel; el bronce mezcla de cobre y estaño. (Ver figura 1.3.5)

"SOLUCIONES SOLIDAS INTERSTICIALES"

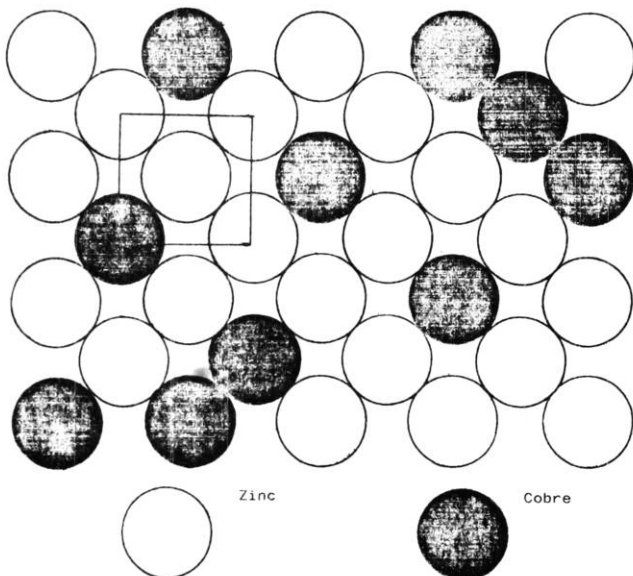


- La solución intersticial se presenta cuando un átomo pequeño puede estar localizado en los intersticios (agujeros) entre los átomos grandes.

Fig. 1.3.4

"SOLUCIONES SÓLIDAS EN METALES"

ALEACION SUBSTITUCIONAL



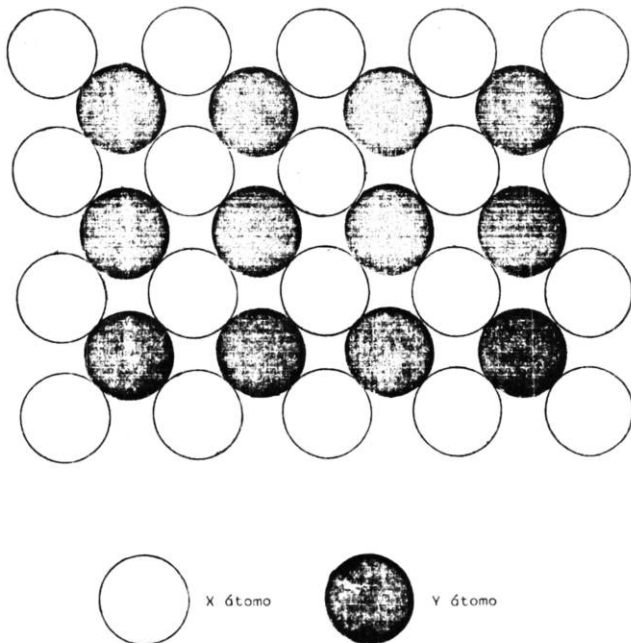
- La solución sólida sustitucional al azar (zinc en cobre, esto es, latón).

El patrón del cristal no se altera.

- Estas soluciones se forman cuando los átomos solventes y los solutos tienen tamaños semejantes y estructuras electrónicas comparables.

Cobre	----->	1.278 Å	28 átomos subvalentes y cada uno forma una estructura cristalina con un número de coordinación de 12.
Zinc	----->	1.39 Å	

Fig. 1.3.5 (a)
"SOLUCIONES SÓLIDAS ORDENADAS"



- Las soluciones sólidas ordenadas pertenecen a las soluciones sólidas sustitucionales, donde la mayoría (aunque no todos) de los átomos están coordinados con átomos de otro tipo. Si el ordenamiento es completo se forma un compuesto.

Fig. 1.3.5 (b)

ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES

AUTOEVALUACIÓN No. 3

UNIDAD I

CRISTALES METÁLICOS

1.- Buscar en una tabla periódica para Au (oro):

- Peso Atómico
- Densidad
- Radio Atómico
- Estructura cristalina

2.- Hacer los cálculos necesarios para completar la siguiente tabla de propiedades para el AU (oro):

!	! FÓRMULA !	! RESULTADO, O !
!	! !	! EXPRESIÓN !
!	! EMPLEADA !	! FINAL !
! No. de átomos contenidos en la	!	!
! celda unitaria	!	!
! No. de coordinación	!	!
! Volumen ocupado por los átomos en la	!	!
! celda unitaria	!	!
! Valor de la arista en función de los	!	!
! radios de los átomos	!	!
! Volumen de la celda unitaria	!	!
! Factor de empaquetamiento	!	!
! % de espacio libre en la celda	!	!
! unitaria	!	!
! Densidad de una celda unitaria	!	!
! (g/cm ³)	!	!

3.- Comparar la densidad calculada con la teórica. Explicar.

4.- Qué estructura cristalina tendrá el Ni si se conoce:

- No. de Avogadro $N = 6.022 \times 10^{23}$ átomos/mol
- Radio Atómico $r = 1.24 A_0$
- Densidad $d = 8.9 \text{ g/cm}^3$
- Peso Atómico $P.A. = 58.7 \text{ g/mol}$

- 5.- Buscar en una tabla periódica la estructura cristalina de los siguientes metales:

Na _____ Ca _____ Pt _____ Al _____

K _____ Cr _____ Cu _____ Si _____

Mg _____ Fe _____ Ag _____ Pb _____

- 6.- Dibujar todos los defectos puntuales que se pueden presentar en los empaquetamientos metálicos.

- 7.- Mencionar un defecto lineal.

- 8.- Explicar el enlace metálico.

- 9.- Explicar los conceptos de grano cristalino, límite de grano y material policristalino.

- 10.- Explicar en qué grado se manifiestan las siguientes propiedades en los metales:

- | | |
|------------------------|-----------------------------|
| - dureza | - conducción de calor |
| - fragilidad | - puntos de fusión |
| - elasticidad | - maleabilidad y ductilidad |
| - conducción eléctrica | - factor de empaquetamiento |

- 11.- Explicar como varía la conducción eléctrica de los metales al aumentar la temperatura.

- 12.- Dar la composición de dos tipos de aleaciones:

- intersticiales
- sustitucionales

- 13.- Explicar la estructura de dos tipos de aleaciones:

- intersticiales
- sustitucionales

- 14.- Explicar una diferencia estructural entre una aleación y un defecto:

- intersticiales
- sustitucionales

1.4 CRISTALES IÓNICOS

- A) ENLACE IÓNICO
- B) CELDAS UNITARIAS COMPUESTAS
- C) RELACIÓN DE RADIOS R^+/R^-
- D) DEFECTOS
 - 1.- SCHOTTKY
 - 2.- FRENKEL
- E) PROPIEDADES DE LOS SÓLIDOS IÓNICOS
- F) CONDUCCIÓN ELÉCTRICA
- G) TIPOS DE CELDAS IÓNICAS
 - 1.- CLORURO DE SODIO
 - 2.- CLORURO DE CESIO
 - 3.- FLUORURO DE CALCIO
- H) PROBLEMA PARA CALCULAR RADIO IÓNICO
- I) AUTOEVALUACIÓN # 4

ENLACE IÓNICO

La estructura electrónica de los átomos es relativamente estable cuando las capas externas contienen ocho electrones (o dos en el caso de la primera capa). Un elemento como el sodio, con un electrón en exceso, lo perderá fácilmente de modo que tenga llena la capa externa. Entonces tendrá más protones que electrones y se convertirá en un ión positivo (átomo cargado) con una carga $+1$. Por otra parte, un átomo de cloro que tiene siete electrones en su capa exterior, aceptaría un electrón; cuando lo haga, tendrá un electrón más que protones y se convertirá en un ión negativo con una carga -1 (Ver figura 1.4.1). Cuando los átomos de sodio y cloro se colocan juntos, hay transferencia de electrones de los átomos de sodio a los de cloro, resultando una fuerte atracción electrostática entre los iones de sodio positivos y los iones de cloro negativos y formando el compuesto cloruro de sodio (que es la sal común). El hecho de que este compuesto tenga sus propias propiedades, no necesariamente relacionadas al sodio o al cloro, demuestra que el enlace iónico es muy fuerte. Esto explica la fuerte atracción entre iones apareados, típicos del estado sólido o líquido; sin embargo, en el estado sólido, cada ión de sodio está rodeado por seis iones de cloro negativos, y viceversa; así, la atracción es igual en todas direcciones (Ver figura 1.4.2).

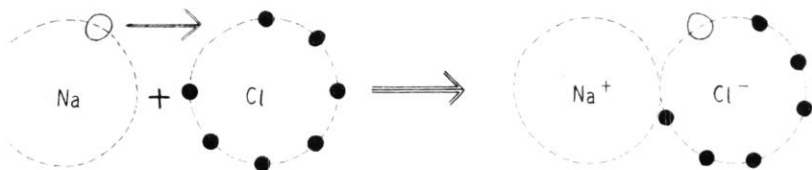


Fig. 1.4.1

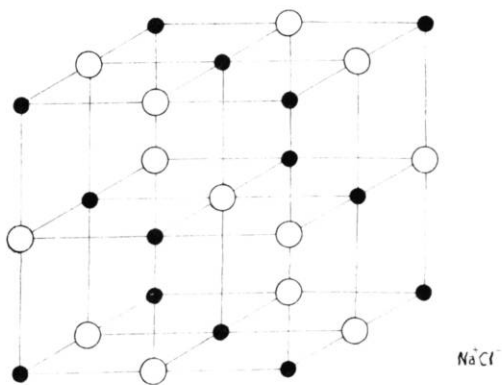


Fig. 1.4.2

La característica común cualitativa de todas las estructuras cristalinas iónicas radica en que los iones están empaquetados, de modo que son máximos los contactos entre los que tienen cargas opuestas mientras que se minimizan las repulsiones entre aquellos que tienen la misma carga. Desde el punto de vista tridimensional, los iones de cargas opuestas se alternan. Los vecinos más próximos a un ión dado son iones de carga opuesta a la de éste. Para compuestos de tipo AX -compuestos binarios de elementos metálicos y no metálicos-, pueden verse cuatro tipos de estructuras.

RELACIONES DE RADIOS R_+/R_-

El número de coordinación, es el nombre que se le da al número de iones del elemento A, que rodea a un ión menor del elemento C. Este número de coordinación está en función de la diferencia de tamaño entre los iones A y C, pues cuanto mayor sea esta diferencia menor será el número de coordinación.

De acuerdo con estas condiciones, se predice que un número de coordinación dado, se establece entre la relación de radios, para la cual los aniones están justamente en contacto entre sí con el catión central.





Es posible calcular el intervalo de la relación de radios dentro de la cual puede esperarse que sea estable cada valor del número de coordinación, si se suponen válidas las siguientes condiciones:

- a.- Los cationes y aniones se encuentran en su espaciado interior iónico de equilibrio.
- b.- Los aniones no se superponen entre sí.
- c.- Cada catión tiende a estar rodeado por el máximo número posible de aniones.

La tabla 1.4.1 muestra las relaciones entre R_+/R_- , el número de coordinación y la geometría de coordinación esperada.

TABLA 1.4.1

NÚMEROS DE COORDINACIÓN VERSUS MÍNIMAS DE RADIOS

NÚMERO DE COORDINACIÓN	RELACIÓN DE RADIOS $R+/R-$	GEOMETRÍA DE COORDINACIÓN
3	0.155	 plana triangular
4	0.225	 tetraédrica
6	0.414	 octaédrica
8	0.732	 cúbica
12	1.000	-----

DEFECTOS DE SCHOTTKY Y FRENKEL

- La ausencia de un átomo de un sitio normalmente ocupado se llama vacancia.
- Un átomo extraño que ocupe una posición correspondiente a un átomo de la matriz se llama "átomo de impureza substitucional".
- Y cualquier otro situado en un intersticio entre los átomos de la matriz se llama "átomo de impureza intersiticial".

De modo que la asociación de átomos intersticial y la vacancia así creada se llama defecto FRENKEL (Ver figura 1.4.4).

Ahora, cuando una vacancia catiónica está asociada con una aniónica, al par se le llama defecto de SCHOTTKY (Ver figura 1.4.3), los cuales son más generales excepto en la Fluorita CaF_2 .

DEFECTOS EN CRISTALES IÓNICOS

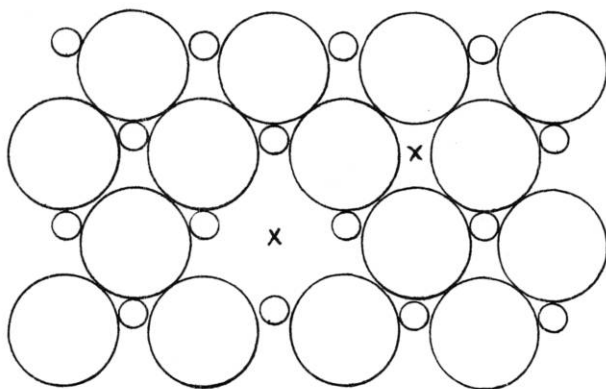


Fig. 1.4.3 Defecto de Schottky (vacantes de un par de iones)

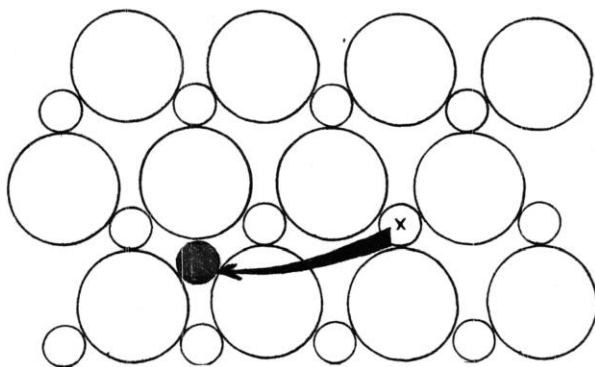


Fig. 1.4.4 Defecto Frenkel (desplazamiento de un ión)

PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS

Los cristales iónicos están constituidos por iones positivos y iones negativos arreglados para formar un sólido cristalino.

En este estado sólido se maximizan las fuerzas de atracción y se minimizan las fuerzas de repulsión entre cargas iguales, lo que significa que en estos cristales, a lo largo de cualquier dirección, los iones positivos alternan con iones negativos.

- Los cristales iónicos suelen ser duros y quebradizos, aunque no sean tenaces.
- Tienen elevados puntos de fusión.
- Aunque los sólidos cristalinos no conducen la electricidad, al fundirse o disolverse se vuelven buenos conductores.
- Al disolverse en los solventes apropiados, forman soluciones iónicas que contienen iones positivos y iones negativos separados.

CONDUCCIÓN ELÉCTRICA DE IONES Y SALES FUNDIDAS

La conducción eléctrica en cristales iónicos se lleva a cabo mediante partículas llamadas IONES.

Los iones son radicales simples o compuestos que se disocian de las sustancias al disolverse éstas, y da a las disoluciones el carácter de conductividad eléctrica; estos pueden ser negativos (aniones) o positivos (cationes) según que hayan ganado o perdido uno o más electrones.

Dicha conducción se realiza a una temperatura elevada, dependiendo de los compuestos que forman el cristal. Por ejemplo, el cloruro de sodio se funde a 808 °C y a esta temperatura se inicia la conducción.

En los cristales iónicos el número de cationes y aniones debe estar en igual número para que exista neutralidad en la molécula.

Además de NaCl existen otros compuestos que son cristales iónicos:

- | | |
|---------------------|------------------|
| -Fluoruro de calcio | CaF ₂ |
| -Cloruro de Cesio | CsCl |

CLORURO DE SODIO

La red de NaCl consiste en una red cúbica centrada en las caras, interpenetrante, de iones de sodio y cloruro, y se puede considerar que está formada por la interpenetración de dos redes cúbicas centradas en las caras, una de las cuales comprende sólo iones de sodio -círculos negros- y la otra iones de cloruro -círculos blancos-. El resultado neto es un cristal en el que cada ión de cloruro está rodeado octaédricamente por seis iones de sodio, y a cada ión de sodio lo circundan octaédricamente seis iones de cloruro. Así, al ión de cloruro en el centro de la red de la figura 1.4.5, lo rodean seis iones de sodio equidistantes. En la parte de la figura se muestra que esto da como resultado un octaedro regular con un ión de cloruro en el centro y seis iones de sodio en los ápices. Se pueden trazar octaedros similares con un ión de sodio en el centro y seis de cloruro en los ápices. Como se puede observar no hay moléculas discretas en la red.

CLORURO DE CESIO

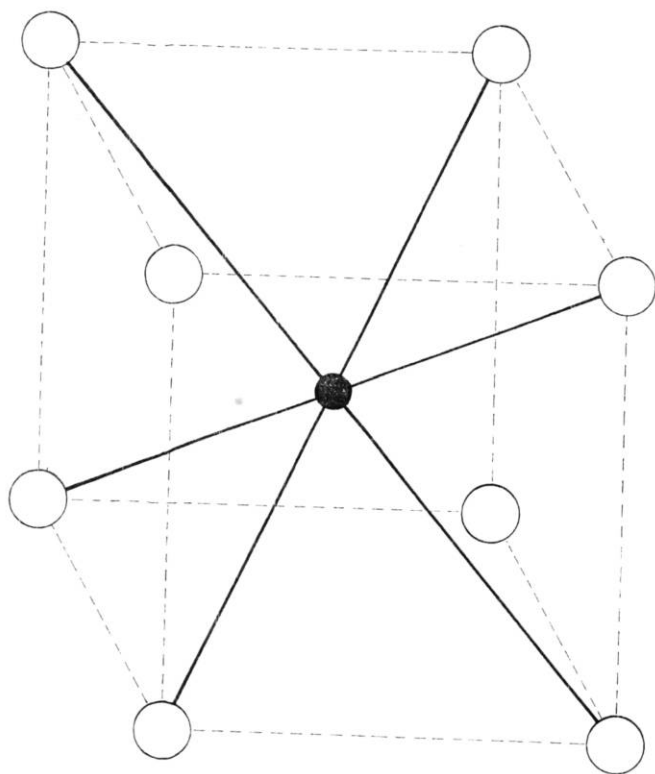
En esta estructura cada catión está rodeado por ocho aniones y viceversa. Este compuesto es fuertemente iónico y no se encuentra su estructura a menos que la relación r/R 0.73. Este tipo de estructura no es común ya que los cationes desprovistos de electrones, tienden a ser considerablemente más pequeños que los aniones con exceso de electrones. En realidad la estructura del CsCl es cúbica primitiva, que el sitio del centro no es equivalente a los sitios de los vértices. Aunque hay dos iones por celda A y X, sólo hay un sitio equivalente por celda unitaria (Ver figura 1.4.6).

LA FLUORITA

La CaF_2 es un ejemplo de compuestos binarios que no tienen igual número de átomos o iones A y X. La estructura de la fluorita puede verse en una de dos maneras:

- Es una estructura de tipo CsCl, pero con la mitad de los sitios de coordinación ocho llenos por iones A. Esto proporciona la razón de Ca a F necesaria de uno a dos.

- Los iones Ca tienen la estructura centrada en las caras estando los iones F en todos los ocho sitios de coordinación cuatro. Esto también da la razón uno a dos requerida, ya que hay ocho sitios de coordinación, cuatro por celda unitaria de red de cuatro puntos (Ver figura 1.4.7).



ESTRUCTURA IÓNICA CLORURO DE CESIO CsCl .

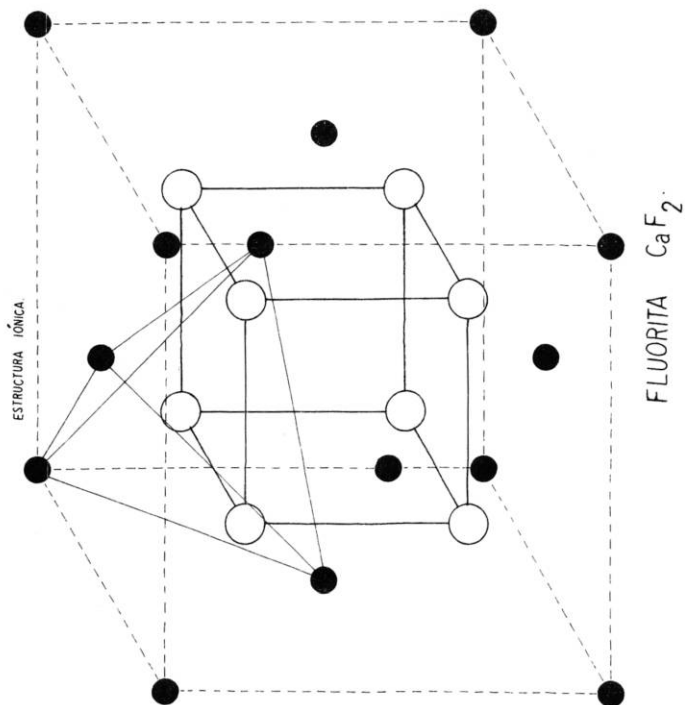


FIG. 14.7

PROBLEMA PARA CALCULAR RADIO IÓNICO

El LiCl tiene una densidad $d = 2.07 \text{ g/cm}^3$ y la masa fórmula en gramos es 42.4. Encontrar los radios del Li^+ y Cl^- en la estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo.

SOLUCION: El volumen es una masa fórmula en gramos (Vmfg) es

$$d = \frac{m}{V} \quad \text{---->} \quad V = \frac{m}{d}$$

$$Vmfg = \frac{42.4 \text{ g cm}^3}{mfg 2.07 \text{ g}}$$

$$Vmfg = 20.5 \text{ cm}^3/mfg$$

El volumen del segmento cúbico es:

$$V = \frac{20.5 \text{ cm}^3 \times 1 \text{ mfg} \times 1 \text{ mol iones}}{mfg 2 \text{ moles iones} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ iones/mol}}$$

$$V = 1.70 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/16n \text{ (promedio)}.$$

(Esta respuesta representa el volumen de un ión de Li^+ más el ión de Cl^-). La longitud (a) del lado de un cubo es:

$$a = (17.0 \times 10^{-24})^{1/3}$$

$$a = 2.58 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Mediante este último valor encontramos que:

$$r_{\text{Cl}^-} = \frac{2.58 \times 10^{-8} \text{ cm}}{1.414}$$

$$r_{\text{Cl}^-} = 1.83 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

y

$$r_{\text{Li}^+} = 2.58 \times 10^{-8} - 1.83 \times 10^{-8}$$

$$r_{\text{Li}^+} = 0.75 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES

AUTOEVALUACIÓN 4.

UNIDAD I

CRISTALES IÓNICOS

- 1.- Completar la siguiente tabla relativa a la geometría de coordinación de los cristales iónicos:

R+/R-	Estructura de	No. de coordinación	Ejemplos
Min-Max	coordinación	R+ R-	
0.732-1.000			
0.414-0.073			
0.225-0.410			
0.155-0.220			
0.000-0.150			

- 2.- Buscar el Radio Iónico de los elementos necesarios y mediante la aplicación de la fórmula $R+/R-$ determinar la estructura cristalina más probable para los siguientes compuestos: NaCl; CsCl; CaF₂; LiF; MgCl₂; NaF.
- 3.- Dibujar las estructuras de coordinación de los compuestos anteriores.
- 4.- Buscar en tablas de la bibliografía (Manual del Ingeniero Químico J. H. Perry, Cap. 3) los puntos de fusión de los mismos compuestos y ordenarlos en forma decreciente.
- 5.- Explicar el enlace iónico.
- 6.- Definir el número de coordinación para un cristal iónico.
- 7.- Explicar en qué grado se manifiestan las siguientes propiedades en los cristales iónicos:

-dureza	-conducción eléctrica	-maleabilidad
-fragilidad	-conducción de calor	-ductilidad
-elasticidad	-puntos de fusión	-factor de empaque-tamiento

1.5 CRISTALES COVALENTES

A.- ENLACE COVALENTE

B.- NÚMERO DE COORDINACIÓN

C.- PROPIEDADES DE LOS SÓLIDOS COVALENTES

D.- ALOTROPÍA DEL CARBONO

1.- Diamante

2.- Grafito

E.- SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS

F.- SEMICONDUCTORES EXTRÍNSECOS

1.- Tipo n

2.- Tipo p

G.- BANDAS DE ENERGÍA

1.- Elementos conductores

2.- En el silicio

3.- Comparación entre metales, semiconductores y aislantes

H.- PROPIEDADES DE LOS SEMICONDUCTORES

I.- FOTOCONDUCCIÓN

J.- LUMINISCENCIA

K.- AUTOEVALUACIÓN # 5

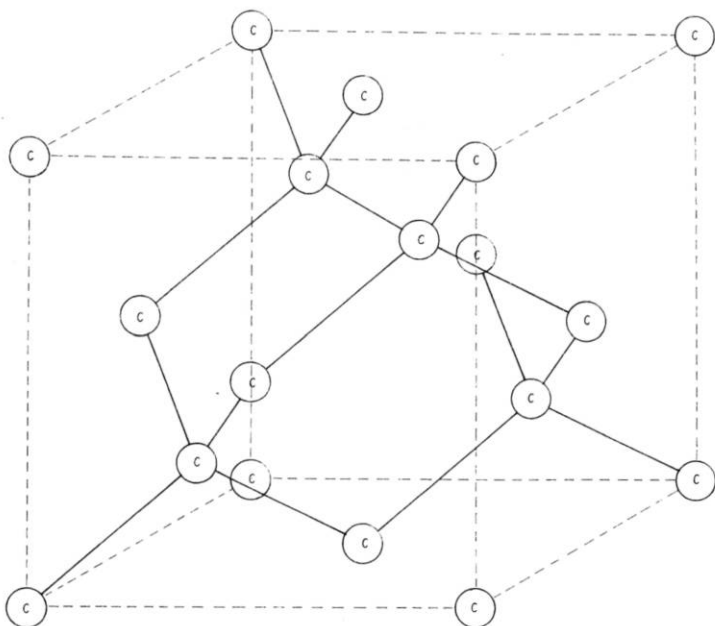
Los átomos de algunos elementos pueden alcanzar una estructura electrónica completa al compartir uno o más electrones con átomos adyacentes (Ver figura 1.5.1). El nitrógeno (número atómico 71) tiene cinco electrones en la capa exterior y necesita tres más para completar esa capa. El hidrógeno tiene un electrón en la capa exterior. Para alcanzar una estructura estable, el nitrógeno y el hidrógeno se comportan en forma distinta a como lo hacen el sodio y el cloro. Un átomo de nitrógeno comparte los electrones de tres átomos de hidrógeno para formar el compuesto llamado amoníaco (NH_3). En este caso los iones no se forman sino que el fuerte enlace se debe a la atracción que efectúa el núcleo positivo sobre los electrones compartidos. Los tres átomos de hidrógeno están unidos al átomo de nitrógeno por tres pares de electrones proporcionando cada átomo un electrón de cada par. Esto se conoce como enlace covalente u homopolar. El enlace covalente es típico de la mayoría de las moléculas que son gases a temperatura ambiente, pero existen otras moléculas que presentan este tipo de enlace, dirigido en todas direcciones, formando los sólidos más duros que se conocen.

NÚMERO DE COORDINACIÓN

El número de coordinación NC, se refiere simplemente al número de los primeros vecinos que tiene un átomo. Así, el número de coordinación para un carbono es cuatro. En contraste, los hidrógenos tienen solamente un vecino inmediato, de modo que sus números de coordinación son únicamente uno.

El número de enlaces covalentes alrededor de un átomo depende del número de sus electrones de valencia. Así, los halógenos, que están en la Grupo VII de la tabla periódica, forman sólo un enlace y tienen así un número de coordinación de uno cuando están unidos covalentemente. Los miembros de la familia del oxígeno en el Grupo VI están sostenidos en una molécula por dos enlaces, por lo común tienen número de coordinación máximo de dos. Los elementos del nitrógeno tienen un número de coordinación máximo de tres ya que están en el Grupo V. Por último, el carbono y el silicio, en el Grupo IV tienen cuatro enlaces con otros átomos, y un número de coordinación máximo de cuatro. (Ver figura 1.5.2)

Los cristales covalentes se caracterizan por presentar enlaces covalentes dirigidos hacia todos los átomos que los rodean, como consecuencia de esto, no se puede hablar de varias moléculas, sino que todo el cristal corresponde a una sola molécula. El ejemplo típico que representa a estos sólidos es el carbono en su forma alotrópica del diamante, con cuatro enlaces covalentes para cada átomo de carbono.

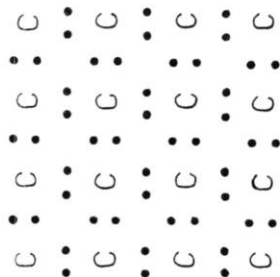


"Estructura del diamante". La fuerza de los enlaces covalentes es lo que produce la gran dureza del diamante.

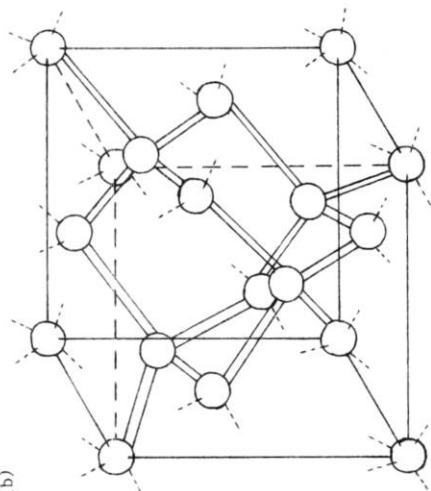
Fig. 1.5.1

ESTRUCTURA DEL DIAMANTE

FIG. 1.5.2. Estructura del diamante. La fuerza de los enlaces covalentes es lo que produce la gran dureza del diamante. (a) Representación bidimensional. (b) Representación tridimensional.



REPRESENTACIÓN BIDIMENSIONAL



REPRESENTACIÓN TRIDIMENSIONAL

FIG. 1.5.2

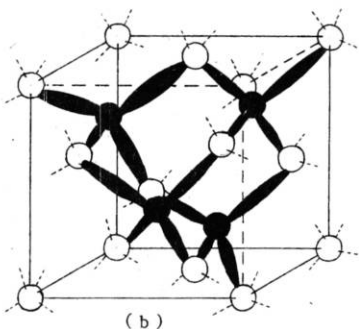
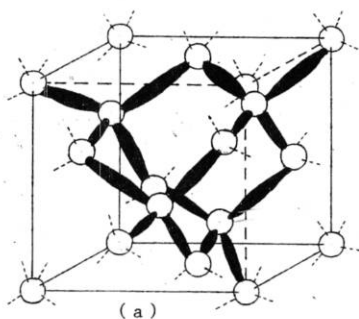


Fig. 1.5.6. Estructuras cristalinas de semiconductores conocidos. (a) Dia-
mante , silicio, germanio y estaño gris. (b) ZnS, GaP, GaAs,
InP, etc. Las dos estructuras son semejantes, aunque en los
compuestos semiconductores los dos tipos de átomos están en
posiciones alternadas. Todos los átomos tienen $NC = 4$; cada
material tiene un promedio de cuatro electrones de valencia
por átomo, y dos electrones por enlace.

PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS

- 1.- Debido al enlace covalente que hay entre los átomos de un cristal covalente la energía necesaria para que los átomos sean capaces de separarse entre sí debe ser muy alta y por lo mismo los puntos de fusión y ebullición sólo se alcanzan a muy altas temperaturas.
- 2.- La falta de libertad que dan los átomos a sus electrones impiden la existencia de electrones deslocalizados que puedan transportarse a través del cristal por lo que su conductividad es nula. En algunos casos como el silicio se presenta una conductividad parcial.
- 3.- Los cristales covalentes son muy duros existiendo casos de extrema dureza como el diamante. Así también estos cristales son poco solubles.
- 4.- La conductividad térmica es limitada porque toda la energía térmica debe ser transferida de las regiones calientes a las frías mediante vibraciones atómicas lo cual es un proceso muy lento debido a la gran fuerza del enlace covalente y a la carencia de electrones deslocalizados.

DIFERENCIAS ESTRUCTURALES Y PROPIEDADES

En los sólidos cristalinos ocurre una situación llamada alotropismo, en la que dos o más tipos distintos de cristales tienen la misma composición. El ejemplo más familiar es la existencia del diamante y el grafito como dos alótropos del carbono, se diferencian en sus propiedades físicas y químicas debido a las estructuras diferentes en ordenación y enlace de átomos.

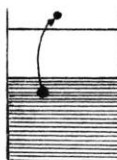
Los diamantes pueden producirse a partir del grafito únicamente aplicando grandes presiones y se necesitan altas temperaturas para lograr una gran velocidad de conversión. Los diamantes que se presentan en la naturaleza deben haberse formado cuando aquellas condiciones se dieron en los procesos geológicos.

El grafito posee la estructura laminar en forma de capas. (Ver figura 1.5.4). La separación entre capas es 3.35 \AA , es aproximadamente la suma de los radios de Van der Waals del carbono e indica que la fuerza entre las capas es débil. Esto explica que el grafito sea blando y maleable. Cada átomo de carbono está rodeado solamente por tres vecinos a una distancia de 1.415 \AA , entre carbono y carbono. Los sistemas en las capas permiten la conductividad eléctrica por lo que el grafito se utiliza para materiales electródicos.

FIG. 1.5.3

BANDA DE CONDUCCIÓN

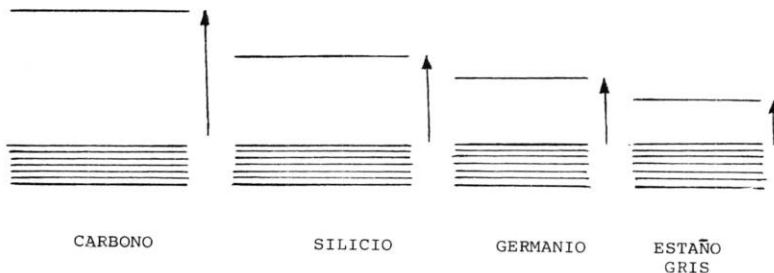
BANDA DE VALENCIA



$$E = E_g$$

$$E = 0$$

Semiconducción. En los semiconductores hay una fracción útil de los electrones de valencia que pueden brincar la brecha energética. El electrón es un portador negativo en la banda de conducción. El hoyo electrónico es un portador positivo en la banda de valencia.



Brechas energéticas de elementos en el Grupo IV. Todos estos elementos pueden tener la misma estructura, ya que todos ellos tienen bandas llenas. Debido a que el estaño tiene la brecha energética más pequeña, el campo eléctrico requerido para promover electrones a los niveles de conducción en la siguiente banda es menor y su resistividad es baja.

ESTRUCTURA DEL GRAFITO

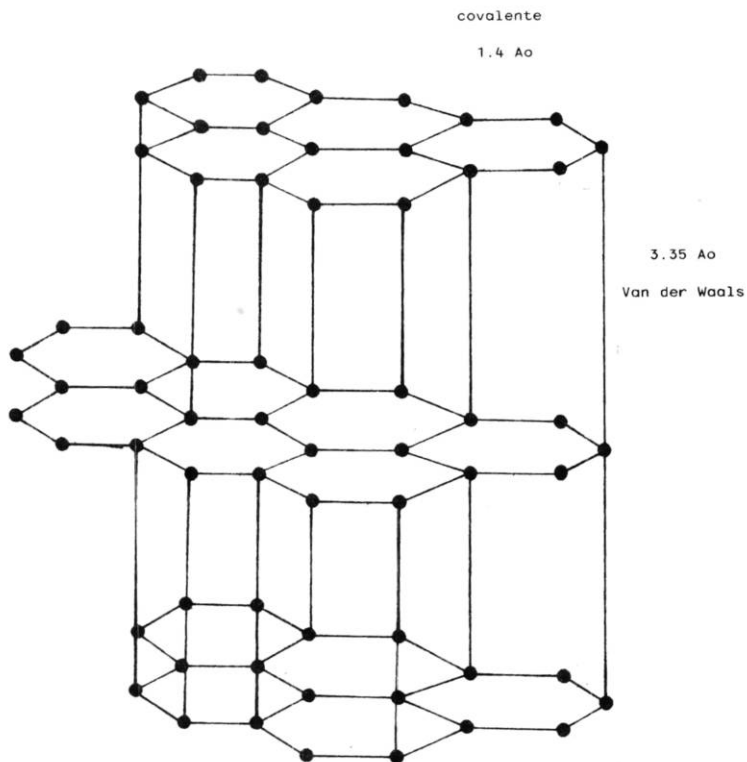


Fig. 1.5.4

Un aspecto importante de la tecnología del grafito es la producción de fibras por pirólisis a temperaturas iguales o superiores a 1500 oC o de fibras polímeras orgánicas orientadas. Cuando se incorporan a los plásticos, los materiales reforzados son ligeros y de gran resistencia. Pueden fabricarse otras formas del grafito tales como espumas, laminillas o grafito acicular.

SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS

La diferencia entre semiconductores y aisladores radica en el tamaño de sus brechas energéticas. (Ver figura 1.5.3). En un semiconductor la brecha es tal que un número útil de electrones pueden brincar la brecha desde la banda de valencia llena a la banda de conducción vacía. Estos electrones energéticos pueden ahora ganar momento a medida que se mueven hacia el electrodo positivo; además los hoyos electrónicos que quedan en la banda de valencia son aprovechables en la conducción ya que los electrones poco energéticos en la banda pueden subir y ocupar estos niveles a medida que ganan momento.

La figura 1.5.4, muestra esquemáticamente la brecha energética para el diamante, Si, Ge, Sn gris. La brecha del diamante es demasiado grande como para que se pueda tener un número útil de portadores por lo que se considera aislante. A medida que nos movemos hacia abajo en el Grupo IV de la tabla periódica el número de portadores aumenta, como resultado aumenta la conductividad. Esta es una propiedad inherente a esos materiales y no es resultado de la existencia de impurezas. Por lo tanto se le llama conductividad intrínseca.

El silicio, el germanio y el estaño gris tienen la misma estructura. La figura 1.5.5 utiliza al germanio para representar esquemáticamente el mecanismo de semiconductividad.

Además de los semiconductores del Grupo IV, la mayoría de los 16 compuestos que se pueden formar con elementos del Grupo III con los del Grupo V son semiconductores porque cada átomo tiene cuatro vecinos, y el número promedio de electrones de valencia que se comparten es de cuatro. Esto hace que la situación sea la misma que para el silicio y el germanio. (Ver figura 1.5.6).

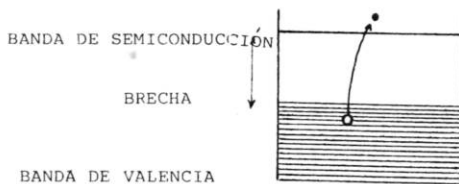
La figura 1.5.9 y 1.5.10 resumen algunas características importantes de la conducción y semiconducción de algunos materiales.

FIG. 1.5.5

SEMICONDUCTOR INTRÍNSECO DE GERMANIO



(a)



(b)

Semiconductor intrínseco (germanio). (a) Representación esquemática que muestra a los electrones en sus enlaces covalentes (y en sus bandas de valencia). (b) Par electrón-hoyo. (El electrodo positivo está a la izquierda.) (c) Brecha energética que debe saltar un electrón para que haya conducción. Por cada electrón de conducción se produce un hoyo entre los electrones de valencia.

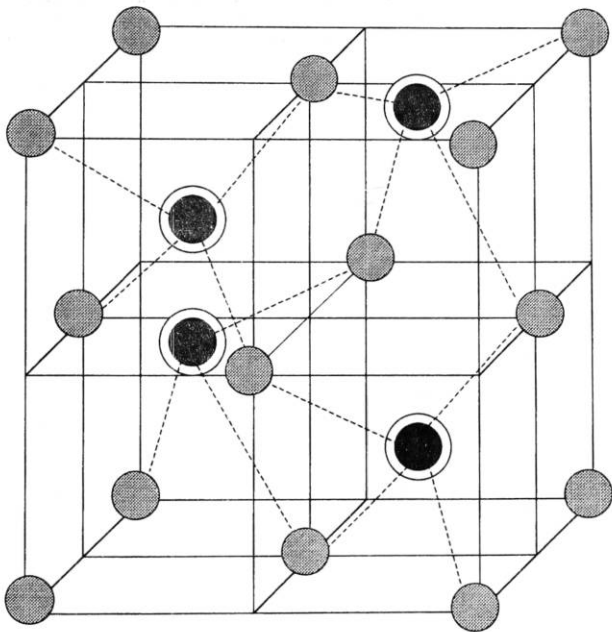


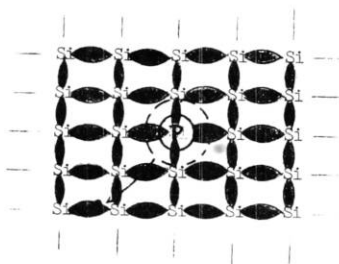
Figura 1.5.6 Estructuras cristalinas de semiconductores conocidos. (a) Diamante, silicio, germanio y estaño gris. (b) ZnS, GaP, GaAs, InP, etc. Las dos estructuras son semejantes, aunque en los compuestos semiconductores los dos tipos de átomos están en posiciones alteradas. Todos los átomos tienen $NC = 4$; cada material tiene un promedio de cuatro electrones de valencia por átomo, y dos electrones por enlace.

FIG. 1.5.7 Semiconductores extrínsecos (tipo n). Un átomo del grupo V tiene un electrón de valencia más que el promedio de cuatro electrones. Este quinto electrón puede ser desprendido de su átomo con muy poca energía adicional, y "donado" a la banda de conducción, para convertirse en un portador de carga. Se observa que el nivel de energía del donador E_d , está justo por debajo de la parte superior de la brecha energética.

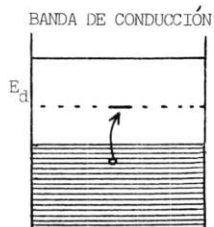
(a) Una impureza tipo n.

(b) Atomo de fósforo ionizado (electrodo positivo a la izquierda).

(c) Modelo de bandas.



A.



B.

SEMICONDUCTORES TIPO N.

Las impurezas alteran las características semiconductoras de los materiales introduciendo electrones extras u hoyos extras. Por ejemplo, considere el silicio que contiene un átomo de fósforo. El fósforo tiene 5 electrones de valencia en lugar de cuatro del silicio. En la figura 1.5.7, el electrón extra está presente independientemente de los pares de electrones que sirven como enlaces entre átomos vecinos. Este electrón extra está como portador de una nueva carga hacia el electrodo positivo. Otro enfoque es el que representa la figura 1.5.7 b, el electrón extra que no puede residir en la banda de valencia por estar llena, se localiza cerca del tope de la brecha energética -nivel donador E_d - los electrones extras son promovidos fácilmente a la banda de conducción.

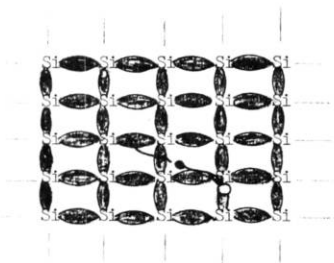
Los átomos del Grupo V de la tabla periódica pueden proporcionar portadores de carga negativa, o tipo n, a los semiconductores.

SEMICONDUCTORES TIPO P.

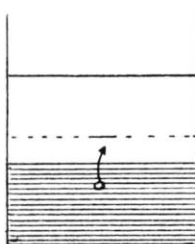
Los elementos del Grupo III de la tabla periódica tienen sólo tres electrones de valencia, por eso, cuando estos elementos son incorporados al silicio como impurezas, aparecen los hoyos, como se muestra en la figura 1.5.8, cada átomo de aluminio puede aceptar un electrón. En el proceso una carga positiva se mueve hacia el electrodo negativo. En el modelo de bandas la diferencia de energías para electrones de la banda de valencia al nivel aceptor E_a , es mucho menor que la brecha energética; los hoyos que se forman en la banda de valencia están disponibles como portadores positivos para la semiconducción tipo P.

FIG. 1.5.8

SEMICONDUCTORES EXTRÍNSECOS



BANDA DE CONDUCCION



NIVEL DEL ACEPTANTE

BANDA DE VALENCIA

Semiconductores extrínsecos (tipo p). Un átomo del grupo III tiene un electrón de valencia menos que el promedio de cuatro representado en la Fig. 5.4.3. Este átomo puede aceptar un electrón de la banda de valencia, creando así un hoyo que actúa como portador de carga. El nivel de energía del aceptor, E_a , está justo por arriba del fondo de la brecha energética. (a) Una impureza tipo p. (b) Átomo de aluminio ionizado. (Electrodo negativo a la derecha.) (c) Modelo de bandas.

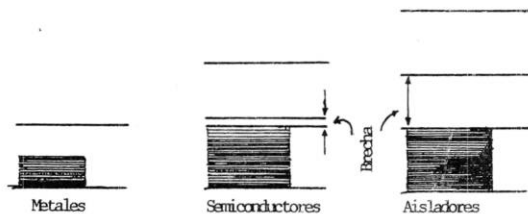


Fig. 1.5.9. Metales, semiconductores y aisladores. Los metales tienen bandas energéticas parcialmente llenas. Los semiconductores tienen una brecha angosta por arriba de la banda de valencia completamente llena. Algunos electrones pueden "saltar la brecha". Los aisladores tienen una brecha de energía más ancha, que constituye una barrera para los electrones.

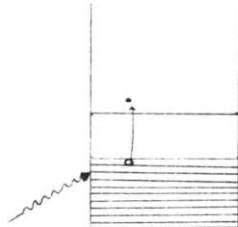
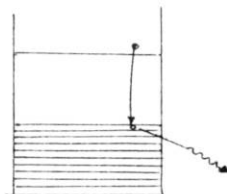


FIG. 1.5.10. Fotoconducción. Un fotón (esto es, energía luminosa) promueve al electrón por encima de la brecha energética, produciendo un par "electrón de conducción + hoyo de valencia", formando portadores de carga. La recombinación ocurre cuando el electrón cae de regreso a la banda de valencia.



Luminiscencia. Cada milisegundo una fracción de los electrones promovidos a la banda de conducción regresan a la banda de valencia. Al caer el electrón la energía puede ser liberada como un fotón.

CRISTALES COVALENTES

1.- Dibujar la estructura cristalina de:

C. diamante, Ge, Si, C. grafito

2.- Explicar la diferencia entre un semiconductor intrínseco y otro extrínseco, y representarlos mediante el método gráfico.

3.- Convertir en Joules los valores de la brecha de energía () para los siguientes semiconductores dados en eV:

Semiconductor	(eV)	Joules
Al Sb	1.6	
Ga P	2.2	
Ga Sb	6.7	
In As	6.33	
Zn S	3.6	
Ga As	1.4	
In P	1.3	

4.- Explicar mediante diagrama de bandas un semiconductor tipo N y uno tipo P y dar un ejemplo de cada uno.

5.- Dado un fotón de luz roja con una longitud de onda $\lambda_{\text{roja}} = 6.6 \times 10^{-6} \text{ m}$ equivalente a un valor de energía $E = 1.9 \text{ eV}$, deducir si cada uno de los siguientes elementos es aislante o semiconductor ante dicho fotón de luz roja.

! Elemento !	! E_g (Joules) !	! Comportamiento !
! C(diamante) !	! 8.80×10^{-19} !	! !
! Si !	! 1.76×10^{-19} !	! !
! Ge !	! 1.15×10^{-19} !	! !
! Sn (gris) !	! 1.30×10^{-20} !	! !

6.- Explicar mediante diagrama de bandas, las diferencias entre un conductor, un semiconductor y un aislante.

7.- Explicar cómo varía la conducción eléctrica en un semiconductor al variar la temperatura.

8.- Explicar el enlace covalente.

9.- Explicar en qué grado se manifiestan las siguientes propiedades en los cristales covalentes:

-dureza	-conducción eléctrica	-maleabilidad
-fragilidad	-conducción de calor	-ductilidad
-elasticidad	-puntos de fusión	-factor de empaque-tamiento

1.6. CRISTALES MOLECULARES

- A) CRISTALES MOLECULARES
- B) ENLACES INTRAMOLECULARES E INTERACCIONES INTERMOLECULARES
- C) DIPOLOS INSTANTÁNEO, INDUCIDO Y PERMANENTE
- D) PUENTE DE HIDRÓGENO
- E) PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS
- F) TEMPERATURAS DE EBULLICIÓN DE SUSTANCIAS MOLECULARES
- G) AUTOEVALUACIÓN # 6

CRISTALES MOLECULARES

Los cristales moleculares están compuestos por moléculas neutras mantenidas en sus posiciones reticulares, separadas por las fuerzas operacionales de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, o ambos. Debido a que las fuerzas de Van der Waals y los enlaces de hidrógeno son más débiles que los enlaces covalentes y los iónicos, muchos cristales moleculares muestran presiones de vapor significativas y funden a temperaturas relativamente bajas. Entre las sustancias que forman cristales moleculares están el yodo, el azúcar, el hielo, el dióxido de carbono, el benceno, el ácido acético y otros más. En el modelo de empaquetamiento de las moléculas del I2 las moléculas se mantienen próximas debido a las fuerzas operacionales de Van der Waals.

En los cristales moleculares, las simetrías de las correspondientes redes de Bravais están limitadas por las orientaciones relativas de las moléculas; en el hielo las moléculas de agua siguen un orden perfecto y en el yodo las moléculas se encuentran formando un modelo espigado en lugar de estar arregladas formando una rejilla rectangular.

ENLACES INTRAMOLECULARES E INTERACCIONES INTERMOLECULARES

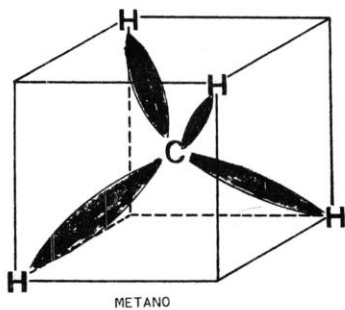
Una molécula de este tipo puede ser definida como un grupo de átomos que se unen fuertemente y en general por medio de enlaces covalentes, pero que sus enlaces con otros grupos de átomos (otras moléculas) para formar cristales son relativamente débiles. (Fig. 1.6.1)

Dentro de cada molécula, los átomos son mantenidos juntos por grandes fuerzas de atracción -intramoleculares- generalmente debidas a enlaces covalentes, aunque no son raros los enlaces con carácter iónico. Al contrario de la fuerzas que mantienen a los átomos juntos, los enlaces entre moléculas -intermoleculares- son débiles y, en consecuencia, cada molécula está libre para actuar en forma más o menos independiente. Estas fuerzas intermoleculares corresponden a enlaces de tipo Puente de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals y a la formación de dipolos.

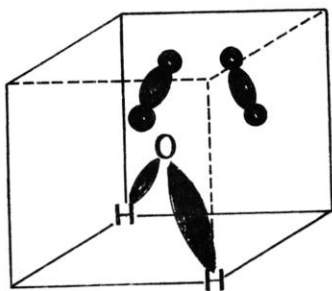
DIPOLOS INSTANTÁNEO, INDUCIDO Y PERMANENTE

Los enlaces secundarios, más débiles, que también suministran una interacción interatómica, están agrupados como fuerzas de Van der Waals.

En un gas noble como el helio, el orbital inicial, con sus dos electrones está completo: otros gases nobles, tales como el neón o argón, tienen un complemento total de ocho electrones de



Cristal molecular no polar

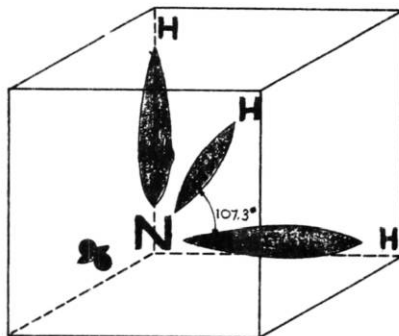
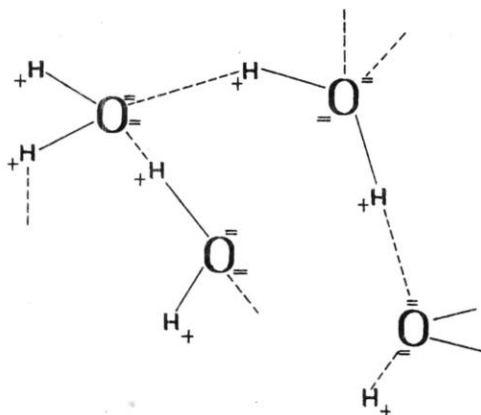


Cristal molecular polar

Fig. 1.6.1

El ejemplo más común el agua en donde el protón de hidrógeno de una molécula es atraído hacia los pares aislados de electrones del oxígeno en una molécula adyacente.

Fig. 1.6.2



DIPOLLO PERMANENTE

Se ilustra la polaridad del NH_3 donde los hidrógenos (simples protones) están aislados en la parte derecha superior. El par de electrones aislados forman el polo negativo de la molécula.

valencia. En estas situaciones estables ninguno de los enlaces primarios puede ser efectivo, ya que los enlaces covalente, iónico y metálico requieren de ajustes en los electrones de valencia. Como resultado de ello, los átomos de estos gases nobles tienen poca atracción entre sí, y con raras excepciones permanecen monoatómicos a temperaturas ordinarias, por ello la condensación de estas moléculas simples tiene lugar sólo cuando las vibraciones térmicas son lo suficientemente reducidas en energía, para permitir que operen las fuerzas de Van der Waals débiles.

La mayoría de los gases y de las moléculas que pueden formar cristales son simétricas; es decir, a lo largo de cualquier periodo extenso de tiempo, el centro de las cargas positivas de protones de los núcleos y el centro de las cargas negativas de los electrones están en el centro de la molécula. Sin embargo, los movimientos del electrón y las vibraciones del átomo pueden destruir momentáneamente esta simetría eléctrica. Cuando esto sucede se establece un pequeño dipolo eléctrico en esa fracción de segundo (dipolo instantáneo) los centros de las cargas positivas y negativas no coinciden, de manera que se establece un dipolo eléctrico que produce en la molécula un extremo positivo y otro negativo. A su vez, induce un dipolo (dipolo inducido) en las moléculas adyacentes por desplazamiento de sus electrones en respuesta a este diminuto campo eléctrico; sin embargo, aunque son fuerzas de atracción débiles, se establece una interacción entre dipolos inducidos y se forma el cristal sólido.

PUENTE DE HIDRÓGENO

El protón expuesto al final de un enlace C-H, O-H, N-H no está suficientemente protegido por los electrones de la molécula que los contiene, por ello esta carga positiva puede ser atraída hacia los electrones de valencia de las otras moléculas adyacentes. De esta manera se forma un enlace tipo coulombico, llamado puente de hidrógeno que enlaza a 2 o más moléculas adyacentes. El ejemplo más común se encuentra en el agua, en donde el protón de hidrógeno de una molécula es atraído hacia los pares aislados de electrones del oxígeno en una molécula adyacente.

PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS








- 1.- Cada uno de los compuestos moleculares tiene una temperatura de fusión y ebullición bajas comparadas con otros materiales. El caso de los gases nobles y otros como el cloro, el oxígeno, el flúor, etc., estas temperaturas se encuentran por debajo de 273 K.
- 2.- Los sólidos moleculares son blandos debido a que las

moléculas pueden resbalar entre sí al aplicárseles un pequeño esfuerzo.

- 3.- Debido a que generalmente los enlaces intramoleculares son de naturaleza covalente, las sustancias moleculares no tienen electrones deslocalizados y son muy malas conductoras de electricidad y de calor.
- 4.- Las sustancias moleculares polares son solubles en líquidos polares y las sustancias moleculares no polares son solubles en líquidos no polares.
- 5.- Las moléculas pueden permanecer intactas en las formas líquida y gaseosa.

Algunas sustancias moleculares polares son: H_2O , NF_3 , NH_3 , CH_3NH_2 , C_6H_5COOH (Ver figura 1.6.3). Entre muchas otras las siguientes son ejemplos de sustancias moleculares no polares: todos los gases nobles, O_2 , F_2 , I_2 , Cl_2 , H_2 , CCl_4 .

TEMPERATURAS DE EBULLICIÓN DE SUSTANCIAS POLARES Y NO POLARES Y SUS CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES.

SUSTANCIA	FORMA DE LA MOLECULA	POLARIDAD		PESO FÓRMULA g/mol	TEMPERATURA DE EBULLICIÓN OC
		$\mu = 0$ no polar	$\mu \neq 0$ polar		
H ₂	H-H	lineal	NP	2	
HCl	H-Cl	lineal	P	36.5	-85.0
F ₂	F-F	lineal	NP	38.0	-187.0
HF	H-F	lineal	P	20.0	19.4
CS ₂	S=C=S	lineal	NP	76.13	46.3
SO ₃		triangular	NP	80.0	44.6
CH ₄		tetra-hedrica	NP	16.0	-161.4
CCl ₄		tetra-hedrica	NP	154.0	76.8
CHCl ₃		tetra-hedrica	P	119.5	61.2
CH ₃ Cl		tetra-hedrica	P	50.5	-24.0
H ₂ O		piramidal	P	18.0	100.0
NH ₃		piramidal	P	17.0	-33.4

ENERGIA DE COHESION DE LOS CRISTALES

TIPO DE CRISTAL	EJEMPLOS	ENERGIA REQUERIDA PARA SEPARAR LAS PARTICULAS. K Cal/mol	PARTICULAS QUE SE OBTIENEN.
METALICOS	Li Ca Al Fe W	38 42 77 99 200	ATOMOS
COVALENTES	C (DIAMANTE) Si Si O ₂	170 105 433	ATOMOS
IONICOS	Li F Na Cl Ag Cl Zn O	246.7 186.2 216 964	IONES
MOLECULARES NO POLARES	Ar Xe Cl ₂ CO ₂ CH ₄	1.56 3.02 4.88 6.03 1.96	MOLECULAS

CRISTALES MOLECULARES

- 1.- Buscar en una tabla periódica la electronegatividad de los siguientes elementos y ordenarlos en forma decreciente.

N , Cs , H, Si , Na , Cl , O , C , F, I .

- 2.- En base a la diferencia de electronegatividad de sus elementos determine si los siguientes enlaces covalentes presentan ($\mu = 0$) o no ($\mu \neq 0$) momento dipolar.

C-H , Si-O , Cl-Cl , C-O , C-Cl , N=N , O-O , F-F , C=N

- 3.- En base a la diferencia de electronegatividad de sus enlaces y a la geometría de su estructura decir si los siguientes compuestos son polares (P) o no polares (NP).

SO₂ , I₂ , H₂O , NH₃ , CHCl₃ , CCl₄ , CH₄ , H₂ , HI , HF

- 4.- Para cada una de las moléculas mencionadas en el punto 3 indicar:

a) El (los) tipo(s) de enlace(s) intramolecular(es) que presentan (covalente polar o covalente no polar).

b) La(s) interacción(es) intermolecular(es) que presentan.

c) Su peso molecular.

d) Su punto de fusión.

- 5.- En la tabla periódica buscar la estructura cristalina y el punto de fusión de los gases nobles y explicar:

a) Cualquier tendencia observada.

b) Qué partículas representan los puntos en las redes cristalinas.

- 6.- Explicar qué es un cristal molecular comparado con lo que es un cristal covalente.

- 7.- Explicar en qué grado se presentan las siguientes propiedades de los cristales moleculares:

-dureza	-conducción eléctrica	-maleabilidad
-fragilidad	-conducción de calor	-ductilidad
-elasticidad	-puntos de fusión	-factor de empaquetamiento

2.1 CRISTALES MIXTOS

A) INTRODUCCIÓN

B) CERÁMICA

C) MATERIAS PRIMAS

D) ELEMENTOS Y ENLACES CARACTERÍSTICOS DE LOS
MATERIALES CERÁMICOS. ENLACES MIXTOS

E) CLASIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS CERÁMICOS

1.- Silicatos

2.- Compuestos no silícicos

F) SEMICONDUCTORES CERÁMICOS

G) AUTOEVALUACIÓN # 7

INTRODUCCIÓN

Se les denomina cristales mixtos a los materiales que presentan una combinación de enlaces, principalmente iónico y covalente.

Debido a las características y propiedades tan especiales que presentan este tipo de compuestos, aunado a las condiciones extremas de temperatura que pueden soportar, o que se necesita para prepararlos, se estudian en un vasto campo denominado cerámica, y que será detallado a continuación.

CERÁMICA

Es el arte y ciencia de hacer y usar artículos sólidos que tienen como componentes esenciales, minerales no-metálicos inorgánicos.

Su principal característica es que se obtienen mediante procesos de alta temperatura o que se fabrican para resistir muy altas temperaturas.

En general, los materiales cerámicos presentan una fácil fractura, aún sin haber tenido una transición de deformación antes de ella (al contrario de los metales); por lo que los procesos de manufactura en cerámicos deben ser especiales.

Uno de ellos consiste en mezclar los materiales finamente molidos junto con un lubricante o líquido aglomerante (si es necesario) que permita moldearlo a la forma deseada, y posteriormente calcinarlos hasta sinterización, para obtener el producto, que se caracteriza por ser un sólido coherente, fuerte y denso.

El segundo proceso consiste en fundir los materiales y posteriormente darles forma mientras se enfrían y solidifican, ejemplo de este proceso, fabricación de materiales vítreos.

MATERIAS PRIMAS

La fuente principal de las materias primas cerámicas, es la Corteza Terrestre. Esta se caracteriza por contener, en orden de abundancia: Oxígeno (50%), Silicio (26%) y Aluminio (8%). Son entonces los silicatos, aluminatos y silico aluminatos, las principales materias primas utilizadas en este campo.

En la cerámica tradicional, como son la alfarería, los vidrios de silicato, algunos refractarios, algunos productos para construcción como ladrillos, tabiques, cementos y concretos, las materias primas son los productos de la corteza terrestre, casi sin modificación química. Pero en la nueva cerámica, en la que han surgido preparaciones de compuestos altamente controlados, como magnéticos, energéticos, electrónicos y refractarios, se han necesitado utilizar métodos de purificación o preparación química que controle dichas propiedades; por lo que también se utilizan como materias primas, óxidos puros, elementos (como el carbono), carburos, nitruros, boruros y mezclas o combinaciones de éstos, como los SiAlONes que han permitido un rápido crecimiento de la industria cerámica en los últimos 30 años.

MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN LA INDUSTRIA CERÁMICA.

A) CERÁMICA TRADICIONAL: INDUSTRIA DE SILICATOS.

INDUSTRIA	PRODUCTOS	MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS
CONSTRUCCION	- Tabiques y Ladrillos de todos tipos - Azulejos y Mosaicos	Arcillas (Arena, yeso)
	- Tubos de Albañal simples y vidriados	Arcillas y Barnices Cerámicos (sales)
	- Concreto - Cemento	Calizas y Arcillas
REFRACTARIOS	- Tabiques Refractarios - Tabiques de Silica	Arcilla refractaria o precalcinada; residuos de hornos cerámicos; rocas de cuarzo
	- Tabiques de Magnesía	Minerales de Magnesio (Carbonatos e hidróxidos).
	- Tabiques de Cromo	Minerales de Cromo
	- Tabiques de Dolomita	Dolomita (Serpentina y Talco)
	- Tabiques de Carbón	Grafito y Arcilla
	- Tabiques de Carburo de Silicio	Coque, Arena (Sal, Aserrín).
	- Aislantes (Refractarios)	Arcillas y productos aislantes Tierra de Diatomáceas, vermiculita, Asbesto.
	- Tabiques de Silimanita	Silimanita. Kianita ó Andalucita.
	- Tabiques de Alumina (más del 50% de Al_2O_3)	Bauxita y arcillas con alto contenido bauxítico.
ALFARERÍA	- Retortas, Crisoles, Cucharas, etc. para uso metalúrgico, científico, industrial gaseosa, etc.	Arcillas, rocas silíceas, grafito (y otros materiales refractarios)
	- Azulejos vidriados	Arcillas, Barnices, Pirofilita, Talco
	- Artículos de uso sanitario y doméstico	Arcillas, Feldespatos, Pedernal, Barnices cerámicos.
	- Cerámica de Huesos	Arcillas, cenizas de huesos, feldespatos
	- Porcelana (Doméstica, Industrial y de Laboratorio).	Arcillas, Feldespatos, Pedernal.
	- Cerámica de Alta Temperatura	Arcillas (Agentes fundentes)
BENEFICIO	- Barnices y Vidriados	Arcillas, Pedernal, Feldespatos, agentes fundentes (compuestos colorantes).
	- Esmaltes	
BENEFICIO	- Materias Primas en general	

... 2.

B) CERÁMICA "NUEVA"

INDUSTRIA	PRODUCTOS	MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS
OTROS	- Abrasivos	Carburo de Silicio, Alúmina, BC
	- Sílice Fundida	Cristales de cuarzo y arenas de alta pureza.
	- Refractarios Especiales - Componentes Eléctricos - Comp. Resistentes a Oxidaciones	Oxidos Puros: BeO, Al ₂ O ₃ , MgO, ZrO ₂ , ThO ₂ , zirconio, espinelas, carburos, nitruros, boruros, etc.
	- De uso Eléctrico	Arcillas, Pedernal, Feldespatos, Rutilo (TiO ₂) Esteatita, Talco Titanatos de Magnesio y de Bario Zirconio
	- Magnéticos	Ferritas
	- Cermets	Metales y Oxidos Cerámicos
	- Vidrios, Barnices y Esmaltes	Arena, Sosa, Caliza (Feldespatos, sulfatos y nitratos de Sodio, borax y ácido bórico, óxidos de plomo, compuestos de potasio, agentes colorantes.
	- Combustibles Nucleares	UO ₂
	- Materiales Electro-ópticos	LiNbO ₃ PLZT (Titanato-zirconato de Pb-modificado con La)
	- Ferroeléctricos	BaTiO ₃
	- Componentes Ópticos	Vidrio sin sílice
	- Tamices Moleculares	Zeolitas sintéticas

ELEMENTOS Y ENLACES CARACTERÍSTICOS DE LOS MATERIALES CERÁMICOS. ENLACES MIXTOS

Los compuestos cerámicos se caracterizan por estar constituidos de metales y de no-metales; por lo que de ello resulta una gran variedad de productos; no sólo por ser una gran cantidad de elementos involucrados, sino porque también existen muchas posibilidades de acomplamiento entre ellos.

Los enlaces pueden ser iónicos y covalentes por lo que serán químicamente muy resistentes y estables, como consecuencia de la alta energía de sus enlaces. Esto también da como resultado altos puntos de fusión, gran dureza y mala conducción del calor y de la electricidad (no existen electrones libres). Ejemplos típicos de este tipo de compuestos son el diamante y el cuarzo.

Existen algunas excepciones que se pueden mencionar como ejemplos: el talco y el yeso que son muy blandos; esto es debido a la ordenación y empaquetamiento de sus cristales, que en estos casos formarían estructuras lineales o de capas unidas entre ellas por débiles fuerzas de Van der Waals, o el caso de las arcillas hidratadas que pueden estar unidas al agua por puentes de hidrógeno lo que explica su fácil asociación con las moléculas de agua lo que da como consecuencia una alta plasticidad.

CLASIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS CERÁMICOS

Los materiales cerámicos se pueden clasificar de dos maneras. La primera se apoya en las múltiples posibilidades que presenta el átomo de silicio al combinarse con oxígeno, formando un tetraedro y posteriormente la combinación de este tetraedro de SiO_4 para formar cadenas, planos y estructuras tridimensionales, llamadas silicatos. (Ver tabla 2.1.2 y figuras 2.1.2 a 2.1.9). La segunda comprende al resto de combinaciones posibles de metales y no-metales y se encuentran descritas en la tabla 2.1.3 y la figura 2.1.11.

CLASIFICACIÓN DE SILICATOS



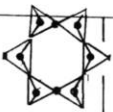


NOMBRE	ORDENAMIENTO DE LOS TETRAEDROS DE Si-O	MÍNIMA RELACIÓN Si:O	CARGA DEL RADICAL	REPRESENTACIÓN DEL SILICATO	MINERALES TÍPICOS	DISTRIBUCIÓN ATÓMICA (ESTRUCTURA)
MESOSILICATOS						
i) Ortosilicatos	Tetraedros independientes sin compartir oxígenos	1:4	-4	$(\text{SiO}_4)^{-4}$	Forsterita Mg_2SiO_4	
ii) Piroxilicatos	Pares independientes de tetraedros compartiendo un solo oxígeno	2:7	-6	$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$	Akermanita $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	
INOSILICATOS						
i) Metasilicatos en cadena simple	Cadenas sencillas de tetraedros compartiendo dos oxígenos cada uno.	1:3	-2	$(\text{SiO}_3)^{-2}$	Dioptasio CaMgSiO_3	
ii) Metasilicatos en cadena doble	Cadenas dobles de tetraedros compartiendo dos y tres oxígenos en forma alterna	4:11	-6	$(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$	Tremolita $(\text{OH})_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$	
SORSILICATOS						
i) Metasilicatos en anillos	Anillos independientes y cerrados de tetraedros compartiendo dos oxígenos cada uno.	3:9 6:18	-6 -12	$(\text{Si}_3\text{O}_9)^{-6}$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{-12}$	Benitoita Bari (Si_3O_9) Berilo $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$	
FILOSILICATOS						
i) Disilicatos	Capas continuas de tetraedros compartiendo 3 oxígenos cada uno.	4:10	-4	$(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{-4}$ $(\text{Al}_2\text{O}_2\text{OH})_2$	Caolinita $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ Mica (Muscovita) $\text{Al}_4\text{K}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	
Tectosilicatos						
	Red tridimensional de tetraedros compartiendo sus cuatro oxígenos cada uno.	1:2	0	(SiO_2)	Cuarzo (Silice) SiO_2 Feldespatos (ortoclasa) $\text{K Al Si}_3\text{O}_8$ Zeolitas.	

TABLA 2.1.2

Unidades tetraédricas de silicato. La unidad estructural fundamental de los silicatos es el tetraedro " SiO_2 ", en el cual un átomo de silicio se acomoda intersticialmente entre cuatro átomos de oxígeno. Las fuerzas que mantienen unidos a estos tetraedros involucran ambos enlaces, iónico y covalente; en consecuencia, los tetraedros están unidos firmemente. Sin embargo, con el mecanismo de enlace iónico o covalente, cada oxígeno tiene sólo siete electrones en lugar de los ocho disponibles para su capa externa. Hay dos posibles métodos para remediar esta deficiencia de electrones en los iones de oxígeno: 1) Puede obtenerse un electrón de los otros átomos metálicos. En este caso, se desarrollan iones $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y iones de algún metal formando los ortosilicatos. (Ver figura 2.1.1). 2) Cada oxígeno puede compartir un par de electrones con un segundo silicio. En este caso se forman grupos múltiples de tetraedros con número de coordinación 4, y cargas iónicas variables.

PIROSILICATOS

Pares de tetraedros independientes. El ácido disilícico y los disilicatos contienen el radical $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{4-}$ en el que un oxígeno está uniendo dos tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ con un vértice común. (Ver figura 2.1.2).

METASILICATOS

Cadenas de silicatos o silicatos lineales. Si un átomo de oxígeno puede ser compartido por dos tetraedros adyacentes, también es posible compartir los oxígenos de los otros vértices con otros tetraedros. La figura 2.1.3 muestra un ejemplo en el cual los tetraedros de sílice forman una cadena simple. Estas estructuras de cadena, teóricamente pueden ser casi infinitas en longitud. Las cadenas adyacentes casi siempre están unidas por enlaces iónicos; dado que los enlaces iónicos entre las cadenas no son tan fuertes como los enlaces Si-O parcialmente covalentes dentro de la cadena, la fractura o la exfoliación tiene lugar paralelamente a la cadena. Los minerales como el piroxeno y el anfíbol son muestras de esta partición. De la misma manera, las características fibrosas del asbesto están asociadas con la menor resistencia entre las cadenas de silicatos más bien que dentro de ellas. Los asbestos pertenecen a un silicato de cadena doble en la que cada tetraedro de sílice comparte dos o tres oxígenos acomodados alternativamente. (ver figura 2.1.4).

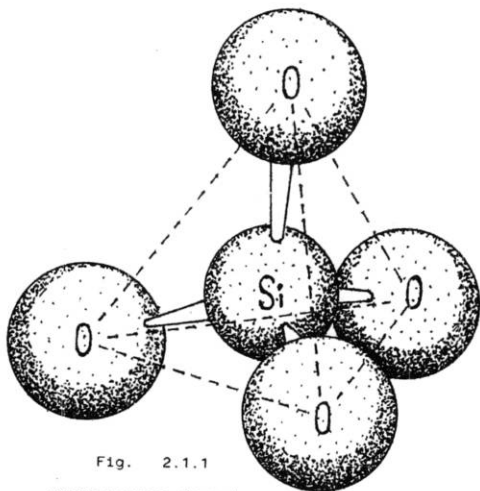


Fig. 2.1.1

ORTOSILICATOS $(\text{SiO}_4)^{4-}$

(TETRAEDROS DE SiO_2 INDEPENDIENTES)

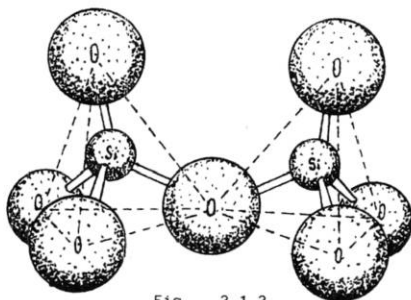


Fig. 2.1.2

PIROSILICATO $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$

(PARES INDEPENDIENTES DE TETRAEDROS DE SiO_2
COMPARTIENDO UN SOLO OXÍGENO)

SOROSILICATOS

Silicatos en anillo o metasilicatos en anillos. Es posible que los tetraedros de sílice formen anillos independientes y cerrados, en los que cada tetraedro comparta dos oxígenos. Se han encontrado minerales que poseen estructuras de anillo de tres tetraedros (como la Benitoita) en la que la unidad estructural corresponde a $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ neutralizada con cationes de Bario y Titanio, y anillos de seis tetraedros (como el Berilo) con una unidad $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ neutralizada con cationes de Aluminio y Berilio. (Ver figuras 2.1.5 y 2.1.6 respectivamente).

FILOSILICATOS. DISILICATOS

Silicatos laminares o silicatos bidimensionales. La extensión de unidades tetraédricas de silicato en un plano y no sólo en una línea, hace posibles las estructuras de un gran número de minerales cerámicos como arcillas, micas y talco. La estructura laminar de unidades tetraédricas de silicato se muestra en las figuras 2.1.7 y 2.1.8. En la parte inferior de la lámina cada oxígeno está completo con un total de ocho electrones, ya que estos oxígenos comparten pares de electrones con silicios adyacentes. Por lo tanto, sólo hay disponibles enlaces secundarios para ligar cada lámina con láminas adyacentes.

Las arcillas pertenecen a los silicatos en capas. Sus propiedades están estrictamente relacionadas con su estructura cristalina y con su composición química. En la figura 2.1.9 se representa la estructura de la caolinita. Las capas de $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$ están separadas por capas de aluminio-hidroxilo octaédricas, cuya fórmula corresponde a $(\text{Al}_4\text{OH}_8)_4^+$ las cuales balancean las cargas de la capa silícica.

La unidad estructural básica de la caolinita consiste de una capa simple de Si-O por cada capa octaédrica de $(\text{Al}_4\text{OH}_8)_4^+$; mientras que la montmorilonita, que es otro tipo de arcilla, posee dos capas de Si-O unidas ambas a una capa interna octaédrica de $(\text{Al}_4\text{OH}_8)_4^+$. El compuesto químicamente más sencillo en este tipo de silicoaluminato es por lo tanto la caolinita.

Existe sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} en la montmorilonita, y esto hace que las capas se carguen negativamente, debido a esto, otros cationes de estado de oxidación más bajos, como Na^+ , K^+ , Mg^{++} y Ca^{++} , presentes en una solución, son atraídos hacia la superficie y hacia los espacios entre las capas de la arcilla. A este fenómeno se le denomina intercambio iónico. La montmorilonita presenta una gran capacidad de intercambio iónico y la caolinita lo presenta en menor grado.

Las moléculas de agua pueden ser retenidas mediante puentes de hidrógeno por los iones O^{2-} y OH^- que están fuera de las capas,

así como también por los cationes presentes. El agua atraída y retenida por las partículas arcillosas hace que se forme una suspensión coloidal, la cual les da carácter plástico. El grado de plasticidad depende del espesor de la película de agua, la cual a su vez depende de la cantidad y tipo de intercambio catiónico posible.

La montmorillonita es la que tiene la más alta capacidad de intercambio catiónico; por lo tanto muestra la más alta plasticidad. La caolinita, que es la que tiene la más baja capacidad de intercambio catiónico, no es muy plástica.

TECTOSILICATOS

Silicatos reticulares o silicatos tridimensionales. Si cada tetraedro se une a otros cuatro a través de un puente de oxígeno se forma una red tridimensional; la sílice SiO_2 , es un ejemplo, puede tener varias estructuras cristalinas diferentes, de la misma manera que el carbón. Una es la cristobalita y otra, la más común, es el cuarzo, que es el material predominante encontrado en las arenas de muchas playas. El cuarzo contiene tetraedros SiO_2 pero en una red cristalina muy compleja. La figura 2.1.10 muestra las formas alotrópicas de la sílice y las temperaturas de transición entre ellas.

Otros silicatos reticulares se obtienen por sustitución isomórfica del silicio por el aluminio formando una red aniónica. La fórmula general de estas estructuras es $(\text{AlSi}_n\text{O}_{2n+1})^{1-}$. Los feldespatos son el principal constituyente de las rocas ígneas de la corteza terrestre y pertenecen a este tipo de silicatos.

Minerales típicos de la familia de los feldespatos son: la ortoclasa (KAlSi_3O_8), la celsiana ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

Las zeolitas, a diferencia de los feldespatos, poseen una estructura más abierta que les permite absorber más fácilmente a los líquidos y gases. Se conocen tres tipos de familias de zeolitas. En un primer tipo los tetraedros SiO_4 y AlO_4 se unen en una red tridimensional muy abierta. En este tipo de zeolitas existen moléculas de agua de cristalización; si la zeolita se calienta hasta 350°C en el vacío, casi toda el agua se elimina de la misma. El material anhidro resultante tiene la propiedad de absorber y retener moléculas cuyas dimensiones coinciden con las de las cavidades que existen en la estructura; tales zeolitas son muy selectivas en lo que respecta al tamaño y forma de las moléculas que pueden alojarse en sus huecos estructurales por lo que se dice que son verdaderos tamices moleculares. Las estructuras tridimensionales no se muestran en este trabajo.

INOSILICATOS

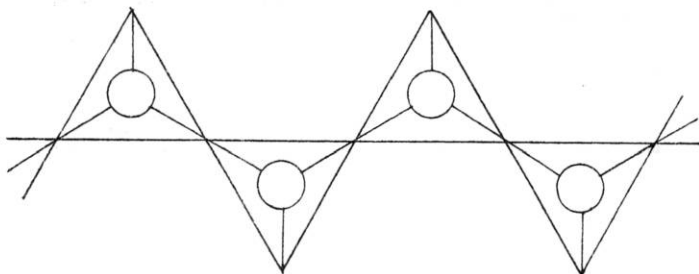


Fig. 2.1.3 METASILICATOS DE CADENA SIMPLE $(\text{SiO}_3)_2^-$

Cadenas sencillas de tetraedros compartiendo 2 oxígenos cada uno

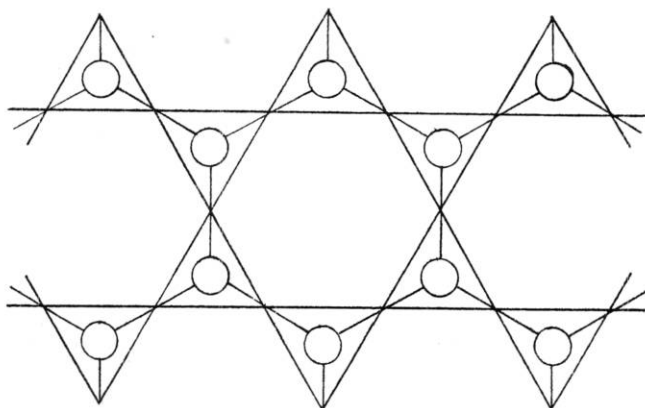


Fig. 2.1.4 METASILICATOS DE CADENA DOBLE $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_6^-$

Cadenas dobles de tetraedros compartiendo 2 y 3 oxígenos en forma alterna

SOROSILICATOS

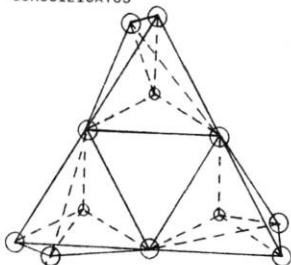


Fig. 2.1.5 METASILICATOS EN ANILLOS (Si₃O₉)⁶⁻

Anillo de 3 tetraedros independientes y cerrados,
compartiendo 2 oxígenos cada uno

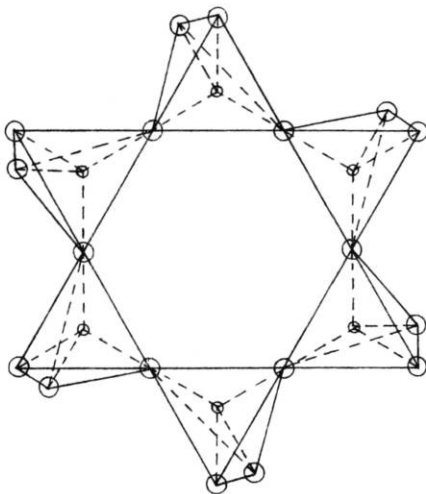


Fig. 2.1.6 METASILICATOS EN ANILLOS (Si₆O₁₈)¹²⁻

Anillo de 6 tetraedros independientes y cerrados,
compartiendo 2 oxígenos cada uno

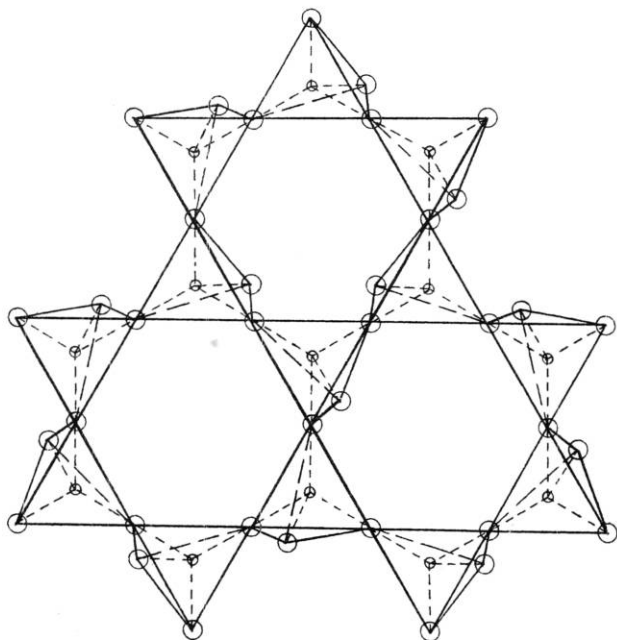


Fig. 2.1.7 DISILICATOS $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$

Capas continuas de tetraedros compartiendo 3 oxígenos cada uno

FILOSILICATOS

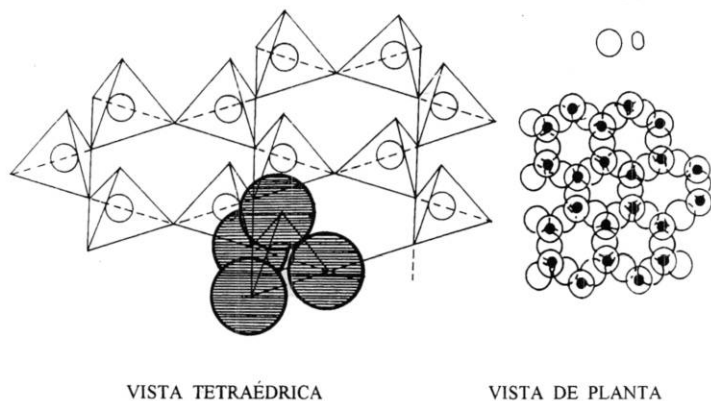


Figura 2.1.8 Estructura laminar de silicatos, esta estructura se encuentra en arcilla mica y talco.

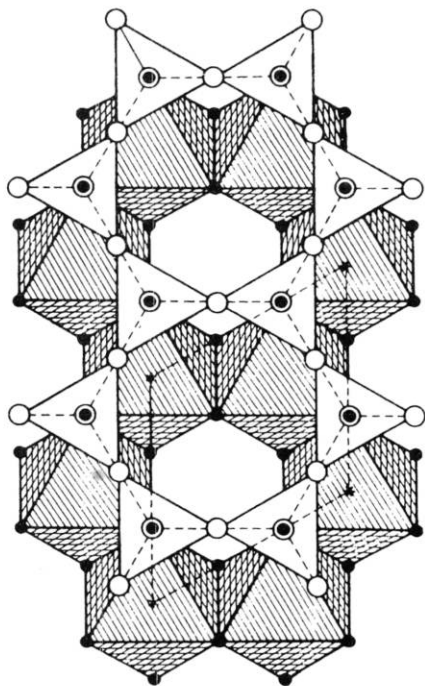


Fig. 2.1.9 MINERAL DE ARCILLA: CAOLINITA

Vista estructural de las dos capas que conforman este mineral de arcilla.

Capa tetraédrica superior de SiO₂ y capa octaédrica inferior de Al₂O₃

FÓRMULA REPRESENTATIVA: 2 SiO₂.Al₂O₃. 2 H₂O

CLASIFICACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS NO SILICICOS

Cristales cerámicos tipo MO.

Los compuestos cerámicos más simples son los que poseen igual número de átomos metálicos y no metálicos. Pueden ser iónicos como el MgO , en donde se han transferido dos electrones de los átomos metálicos a los no metálicos y han producido cationes Mg^{2+} y aniones O^{2-} . Los compuestos MO pueden también ser covalentes y es cuando comparten en alto grado sus electrones de valencia. El ZnS proporciona un ejemplo de éstos últimos.

El rasgo característico de los compuestos MO es que los átomos M tienen sólo átomos O como vecinos inmediatos, y los átomos O tienen sólo átomos M como primeros vecinos. Hay tres maneras principales en las que pueden formarse los compuestos MO de modo que los dos tipos de átomos estén en números iguales y posean la coordinación ordenada descrita. Los prototipos son:

- 1.- El $CsCl$ con NC = 8
- 2.- El $NaCl$ con NC = 3
- 3.- El ZnS con NC = 4. (Ver figura 2.1.11)

Cristales cerámicos tipo MmO_n .

No todos los compuestos binarios tienen igual número de átomos o iones M y O. Para ilustrar esto tenemos la estructura CaF_2 y la estructura Al_2O_3 . La fluorita $-CaF_2-$ es la estructura básica para el UO_2 y proporciona el patrón para uno de los polimorfos de ZrO_2 . El corindón, Al_2O_3 , es una de las cerámicas más ampliamente utilizada para propósitos técnicos, desde discos de esmeril hasta bombas para ácidos, sustratos para circuitos impresos y materiales de alta temperatura para soportes catalíticos en sistemas de escape. La estructura Al_2O_3 puede verse como un arreglo hexagonal compacto de iones O con iones Al en dos tercios de los sitios de coordinación.

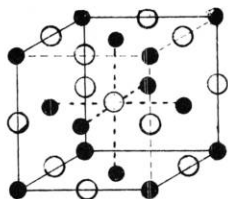
Compuestos múltiples tipo AB_nO_m .

Las estructuras de este tipo son compuestos complejos que tienen propiedades eléctricas como el $BaTiO_3$ o magnéticas como el MFe_2O_4 .

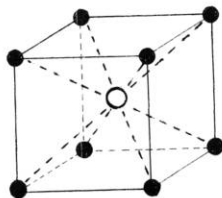
CLASIFICACIÓN DE COMPUESTOS CERÁMICOS NO SILICÍOS.

RELACIÓN MÍNIMA METAL: NO-METAL	NÚMERO DE COORDINACIÓN	MINERAL TÍPICO	ESTRUCTURA CRISTALINA	EJEMPLOS
MO	6	NaCl	CF	MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, -- MnO, FeO, CoO, NiO, VO, -- haluros alcalinos (exc. Cs) sulfuros alcalino-térreos.
M = Metal O = No-Metal u Oxígeno.	4	ZnS (wurtzita)	Hexagonal	ZnO, SiC, ZnS.
	4	ZnS (Zinc-blenda)	CF	ZnS, BeO, SiC.
Mn ⁿ m y n = enteros	6:4 (M ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃ (corundum)	Hexagonal	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , Ga ₂ O ₃ , Ru ₂ O ₃
MO ₂	8:4 (MO ₂)	CaF ₂ (fluorita)	CF	ThO ₂ , CeO ₂ , PrO ₂ , UO ₂ , -- ZrO ₂ , HfO ₂ , NpO ₂ .
	6:3 (MO ₂)	TiO ₂ (Rutilo)	Tetragonal	TiO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂ , VO ₂ , NbO ₂ , TaO ₂ , IrO ₂ .
MO ₂	4:8 (M ₂ O)	CaF invertida (Antifluorita)	CF	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O, y -- sulfuros correspondientes.
MO ₃	12:6:6 (ABO ₃)	CaTiO ₃ (Perovskita)	CF	CoTiO ₃ , SrTiO ₃ , SrSnO ₃ , -- Sr ₂ VO ₃ , SHFO ₃ , BaTiO ₃ .
A = M ²⁺ B = M ⁴⁺	6:6:4 (ABO ₃)	FerriO ₃ (Ilmenita)	Hexagonal	FerriO ₃ , NiTiO ₃ , CoTiO ₃ .
AB ₂ O ₄	4:6:4 (AB ₂ O ₄)	MgAl ₂ O ₄ (espinelas)	CF	FeAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄
A = M ²⁺ B = M ³⁺	4:6:4 B(AB) ₂ O ₄	espinela invertida	CF	FerriFeO ₄ ; MgTiMgO ₄

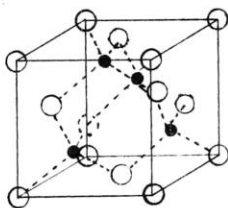
TABLA 2.1.3



TIPO Na Cl



TIPO Cs Cl



TIPO Zn S



FIG. 2.1.11

Aunque los compuestos cerámicos son nominalmente aislantes, pueden convertirse en semiconductores si contienen elementos de transición multivalentes. La magnetita (Fe_3O_4 ó $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$) es un semiconductor cerámico con una resistividad que es comparable al grafito y al estaño gris. El origen de la conductividad es idéntico el de NiO en el que los hoyos portan cargas moviéndose de un ión de níquel a otro; sin embargo, el número de hoyos portadores de cargas es mucho más elevado debido a que la fracción de iones Fe^{3+} es mayor.

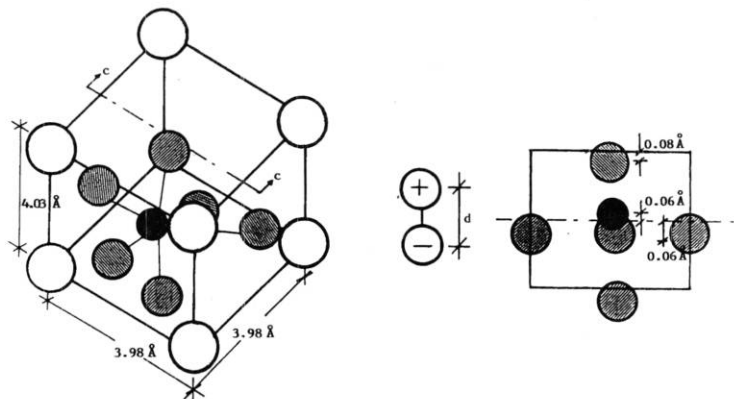
La resistividad puede aumentarse por medio de soluciones sólidas que sustituyan a los iones de hierro multivalente por otros iones. Por lo tanto, la resistividad puede ser así graduada a niveles seleccionados. El coeficiente térmico de la resistividad de estos semiconductores es muy importante para la ingeniería. El cambio de resistencia es más de $1\%/^{\circ}\text{C}$, y en otras soluciones puede ser más alto tanto como $4\%/^{\circ}\text{C}$. La sensibilidad es suficiente para mediciones precisas de temperatura, lo cual ha permitido la elaboración de dispositivos llamados termistores que se usan para propósitos termométricos.

Cerámicas ferroeléctricas.

El desplazamiento de los centros y la polarización resultante son proporcionales al campo eléctrico aplicado y desaparecen cuando el campo es removido. Existen también otros materiales en los cuales los centros de descarga positiva y negativa, una vez desplazados suficientemente permanecen permanentemente desplazados -materiales como el BaTiO_3 -, la polarización inducida refuerza primeramente en ella misma pasando a través de un punto de inflexión llegando a ser lineal y el material parece actuar como un dieléctrico normal. Cuando el campo es removido, la polarización decrece pero no hasta llegar a su punto inicial, en lugar de esto, se encuentra una polarización remanente aplicada en el campo cero. La aplicación de un campo contrario dará un funcionamiento similar en la dirección opuesta.

Este fenómeno es conocido como Ferroelectricidad, por la analogía con el magnetismo espontáneo en los metales ferrosos. El desarrollo de polarización espontánea y remanencia depende de la estructura del cristal. En el caso del BaTiO_3 la celda unitaria no es cúbica sino tetragonal (ver figura 2.1.12) en la cual la dimensión "c" es aproximadamente 2% mayor que la dimensión "a" a la temperatura ambiente. Esta diferencia disminuye con el aumento de la temperatura hasta su punto de Curie a 120°C donde la celda se vuelve cúbica por lo que la ferroelectricidad no se desarrolla en el titanato de bario a partir de los 120°C . Esta situación es

bastante compleja pero se sabe que en el tetraedro, el ión Ti^{4+} tiene dos posibles posiciones de equilibrio estable, una justamente arriba y otra justamente abajo del centro geométrico y que éste oscila entre ellos. Cuando un campo que es aplicado actúa hacia arriba, el ión Ti^{4+} se desplaza a la posición superior, y estando fuera del centro el ión crea un dipolo efectivo. Cuando el campo local es fuerte basta con vencer las vibraciones térmicas, el ión Ti^{4+} llega a colocarse en una posición en la que la celda unitaria se torna un dipolo permanente paralelo a la posición - dirección - del campo aplicado.



BaTiO_3 Tetragonal

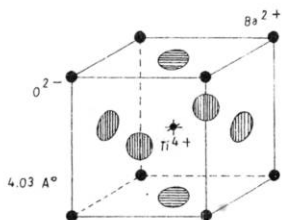


Fig. 1

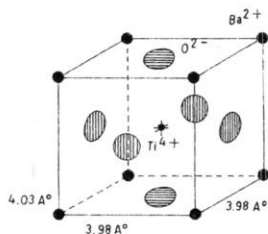


Fig. 2

El BaTiO_3 en la figura 2, es reversible. Si se aplica un campo eléctrico con el electrodo negativo bajo la celda unitaria (y el electrodo positivo arriba) el ión Ti^{4+} puede ser desplazado hacia abajo y los iones O^{2-} desplazarse hacia arriba para dar una imagen del arreglo presente. Esta reversibilidad con el campo aplicado se llama Ferroelectricidad.

Fig. 2.1.12

Propiedades y características comparadas, de los diferentes tipos de sólidos cristalinos.

	CRISTALES COVALENTES	CRISTALES IÓNICOS	CRISTALES METÁLICOS	CRISTALES MOLECULARES POLARES	CRISTALES MOLECULARES NO POLARES	CRISTALES MIXTOS
PARTÍCULAS EN EL CRISTAL. (PUNTOS EN RED CRISTALINA)	Átomos unidos por enlaces covalentes, en las 3 dimensiones de la red.	Una red de cationes intercalada en otra red de aniones dando como resultado una red compuesta de iones contrarios alternados	Núcleos positivos con electrones deslocalizados a su alrededor como una nube.	Moléculas dipolares formadas por átomos con ligeras diferencias en sus valores de electronegatividad.	Moléculas apolares formadas por átomos iguales o por moléculas simétricas.	Átomos metálicos y no metálicos.
FUERZAS DE ATRACCIÓN ENTRE LAS PARTÍCULAS	Enlace covalente (polar y no polar) fuerte (en el que los electrones están muy localizados) extendido a todo el cristal.	Atracciones electrostáticas fuertes entre iones de carga contraria.	Enlaces metálicos que implican bandas de electrones de valencia deslocalizados, rodeando los núcleos positivos de metal.	Fuerzas variables que incluyen atracciones entre dipolos permanentes, fuerzas de Van der Waals y puente de hidrógeno.	Fuerzas débiles que intervienen entre dipolos inducidos e instantáneos con fuerzas de Van der Waals.	Combinación de enlaces covalentes, polares, iónicos, puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals.
CONDICIONES PARA SU FORMACIÓN	Se forman entre átomos con electronegatividades muy similares o iguales y con valores altos.	Se forman entre átomos con marcadas diferencias en sus valores de electronegatividad.	Se forman entre átomos con electronegatividades similares pero ambas con valores bajos.	Se forman de moléculas con enlaces polares distribuidos asimétricamente en la molécula; los átomos que la forman tienen diferencias moderadas de electronegatividad.	Se forman de moléculas no polares o simétricas este enlace se forma entre átomos iguales con electronegatividades semejantes y con valores variados.	Se forman a elevadas temperaturas y/o presiones entre átomos metálicos y no metálicos que pueden incluir muchos átomos a la vez.
PUNTOS DE FUSIÓN	Muy elevados.	Elevados.	En general elevados.	Intermedios bajos.	Muy bajos.	Elevados.
CONDUCTANCIA TÉRMICA.	Muy baja.	Muy baja.	Muy elevada.	Muy baja.	Muy baja.	Muy baja.
CONDUCTANCIA ELÉCTRICA	Nula ó semiconducción en algunos casos.	a) Nula en estado sólido. b) Elevada en solución o en estado fundido.	Muy elevada	Muy baja.	Extremadamente baja.	Nula o semiconducción en algunos casos.
OTRAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL SÓLIDO.	Extremadamente duro y frágil, insoluble en la mayoría de los líquidos ordinarios.	Duro, frágil, soluble en líquidos polares.	Dureza variable, dúctil y maleable en todos los solventes exceptuando a otros metales, atacable por ácidos.	Más frágil que el cristal iónico. Más soluble en líquidos polares que en líquidos no polares.	Cristales suaves y frágiles, más solubles en líquidos no polares que en líquidos polares.	Alta dureza, alta fragilidad, altos puntos de fusión, resistente al ataque químico.
EJEMPLOS.	Diamante, SiC, AlN, SiO ₂ , BN (Borazon).	NaCl, KBr, MgF ₂ , BaO, CaSO ₄ , CsNO ₃ , CsCl, CaF ₂ .	Todos los metales y aleaciones.	H ₂ O, ICl, NF ₃ , CH ₃ NH ₂ , C ₆ H ₅ COOH, Azúcar.	H ₂ , Cl ₂ , CO ₂ , SiH ₄ , CCl ₄ , I ₂ , gases nobles.	Compuestos AX, AmXn, ABmXn, silicatos, óxidos puros, carburos y nitruros.

ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES

AUTOEVALUACIÓN No. 7

UNIDAD II

CRISTALES MIXTOS

- 1.- Definir que es un material cerámico.
- 2.- Completar la siguiente tabla e indicar tres de cada una de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas a su elección de los materiales cerámicos en general, y la intensidad con que se presentan.

PROPIEDADES	ALTA	MEDIA	BAJA	VARIABLE
MECÁNICAS -fragilidad (ejemplo) - -	x			
TÉRMICAS - - -				
ELÉCTRICAS - - -				

- 3.- Explicar las dos formas de obtener un semiconductor cerámico dando un ejemplo de cada uno.

- 4.- Completar la siguiente tabla para los silicatos:

NOMBRE	ESTRUCTURA	DIBUJAR ESTRUCTURA	EJEMPLC TÍPICO
-			
-			
-			
-			
-			

5.- Diferenciar claramente entre los siguientes materiales:

- a) Mineral de arcilla b) Arcilla

6.- Explicar cómo se representa el fenómeno de la plasticidad en las arcillas.

7.- Explicar en qué grado se manifiestan las siguientes propiedades en los materiales cerámicos:

- | | | |
|--------------|-----------------------|----------------------------|
| -dureza | -conducción eléctrica | -maleabilidad |
| -fragilidad | -conducción de calor | -ductilidad |
| -elasticidad | -puntos de fusión | -factor de empaquetamiento |

2.2 UNA INDUSTRIA CERÁMICA: EL CEMENTO

- A) INTRODUCCIÓN
- B) FABRICACIÓN
- C) MATERIAS PRIMAS
 - 1.- Arcillas
 - 2.- Calizas
- D) PROCESO SECO
- E) PROCESO HÚMEDO
- F) TIPOS DE CEMENTO PORTLAND
- G) CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS COMPONENTES DEL CEMENTO
- H) FRAGUADO DEL CEMENTO CON AGUA
- I) REACCIONES DE FRAGUADO Y ENDURECIMIENTO INICIAL DEL CEMENTO
- J) FRAGUADO DEL CEMENTO CON EL CO₂
- K) COMPOSICIÓN, CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL CONCRETO
- L) AUTOEVALUACIÓN # 8

INTRODUCCIÓN

El Cemento se clasifica dentro de los materiales aglomerantes, los cuales comprenden una variedad de productos no metálicos e inorgánicos que pueden mezclarse con agua u otro líquido para formar una pasta; esta pastita durante un tiempo determinado, se puede moldear pero después se endurece o fragua transformándose en una masa compacta. El cemento Portland es el material aglomerante más importante que se emplea y el conocimiento de los factores que intervienen en los componentes del cemento es esencial para atender los aspectos fundamentales de la producción y comportamiento del cemento.

FABRICACIÓN

La elaboración del cemento es una de las manufacturas más mecanizadas que existen y desde el resquebrajamiento de montañas enteras de materia prima, hasta la obtención del cemento tal que se deposita en los silos para ser envasado y distribuido, su proceso se divide en no menos de ochenta complejas y costosas operaciones, controladas por modernos laboratorios y vigiladas por químicos, físicos y técnicos especializados.

Existen dos métodos para la fabricación del cemento Portland: seco y húmedo. El proceso seco es el que generalmente se usa en México.

MATERIAS PRIMAS

Arcillas

Las arcillas, son aquellas que contengan partículas tan finas que sean inferiores a 0.06 mm. de diámetro esférico equivalente (dee). Comúnmente se usan las de color claro (blanco, gris, pardusco) cuando sólo contienen los aluminosilicatos hidratados sedimentados junto con otros minerales, como cuarzo, óxidos de calcio y magnesio, o las que además contienen hidróxidos u óxidos de hierro en variadas proporciones, que le dan las coloraciones amarilla, parda y rojiza; o las que contienen materia orgánica que las vuelve grises y aún negras.

Calizas

Se llaman calizas a las rocas compuestas esencialmente de carbonato cálcico (calcita, espato calizo, cretas), pueden ofrecer multitud de coloraciones por diversas impurezas, desde

amarillentas pardas, grises y negras; siempre contiene otros minerales, como dolomita, cuarzo y arcillas. Cuando contienen limonita $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ puede ser amarillenta; cuando contiene hematita (rojo) puede darle colores rosa a rojo, según su concentración, o gris a negro si contiene materia orgánica.

PROCESO SECO

Generalmente, las canteras de piedra caliza se trabajan empleando dinamita, cuya explosión desprende toneladas de trozos de piedra. Con estos trozos de diversos tamaños, de unos 60 cm. y aún mayores, se cargan grandes camiones transportando la piedra a las potentes máquinas trituradoras que reducen los trozos a sólo unos 15 cm. de tamaño. A continuación se transporta la piedra a otras quebradoras que los reducen a unos 4 cm. de diámetro o menor.

A estos procesos de trituración son sometidos tanto la piedra caliza, como la arcilla o barro, el mineral de hierro, el yeso, etc.

Una vez reducidas o fragmentadas la caliza y la arcilla, se les sustrae individual y separadamente la humedad que contienen, por medio de secadores constituidos por grandes tambores dotados de un lento movimiento de rotación y ligeramente inclinados hacia la boca, por los que circulan los gases de calefacción en dirección opuesta a la del producto que se va a secar.

Ya secos, los diversos materiales son transportados mediante bandas de hule que regulan su proporción, de acuerdo a su particular composición química, debidamente controlada por el laboratorio de la fábrica. De ahí pasan al molino de crudos, donde a través de tres etapas sucesivas de moliendas, mediante bolas de acero forjado, son reducidos de tamaños hasta convertirlos en polvo.

Del molino de crudos, se bombea el material por medio de un dispositivo neumático a los silos, donde se almacenan en tanto se le conduce a los hornos de calcinación.

Los hornos de calcinación son rotatorios, tienen la forma de grandes cilindros de acero provistos de quemadores especiales para combustóleo o gas natural, y están forrados interiormente de tabiques refractarios para resistir las elevadas temperaturas que son necesarias para calcinar el material crudo, los cuales alcanzan hasta 1 400 oC.

El Clinker que sale del horno al rojo blanco pasa a los enfriadores de donde sale a una temperatura inferior de los 100 oC y es conducido por medio de un transportador de cadena al patio de almacenamiento. De ahí, es analizada en el laboratorio nuevamente su composición y la del yeso almacenado previamente.

Ambos materiales son transportados mediante bandas de hule a las pesadoras automáticas, para proporcionarlos convenientemente y se conducen al molino de cemento.

El molino de cemento es también un molino de bolas de acero y convierte el material en un polvo impalpable que es el cemento propiamente dicho, el que mediante un dispositivo neumático, es depositado en los silos de almacenamiento.

De los silos de almacenamiento, por medio de un dispositivo neumático, el cemento se bombea a las máquinas envasadoras que automáticamente llenan los sacos de papel, hasta un contenido de 50 kgs.

Una vez envasado el cemento, se distribuye a los consumidores.

PROCESO HÚMEDO

Este método difiere del anterior en algunos aspectos, siendo los más importantes los que a continuación se describen:

La arcilla no se tritura sino que se descarga en un molino de rastrillos que la desmenuza y la mezcla con agua para producir una lechada bastante fluida, que se bombea a través de un tubo hasta descargarla en un tanque de concreto provisto de agitadores. Esta lechada que se dosifica junto con la caliza previamente triturada, se alimenta a los molinos de crudo donde se añade agua pura para facilitar la molienda, manejo, control y mezclado de los materiales, en cambio representa un mayor consumo de combustible para evaporar el agua en el horno.

De los molinos, el crudo pasa a unos tanques correctores y de ahí a otros mezcladores, de donde a su vez pasa al horno. En este proceso el secado se realiza en el horno; para hacerlo más eficiente y desmenuzar debidamente los aglomerados de polvo crudo, se cuenta con un sistema de cadenas que se mueve lentamente conforme gira el horno.

Los pasos posteriores de la fabricación son iguales a los que se siguen en el proceso por vía seca.

El diagrama 2.2.1 muestra el proceso general que se sigue para obtener cemento.

FIG. 2.2.1

DIAGRAMA DEL PROCESO DE ELABORACIÓN DE CEMENTO SISTEMA SECO

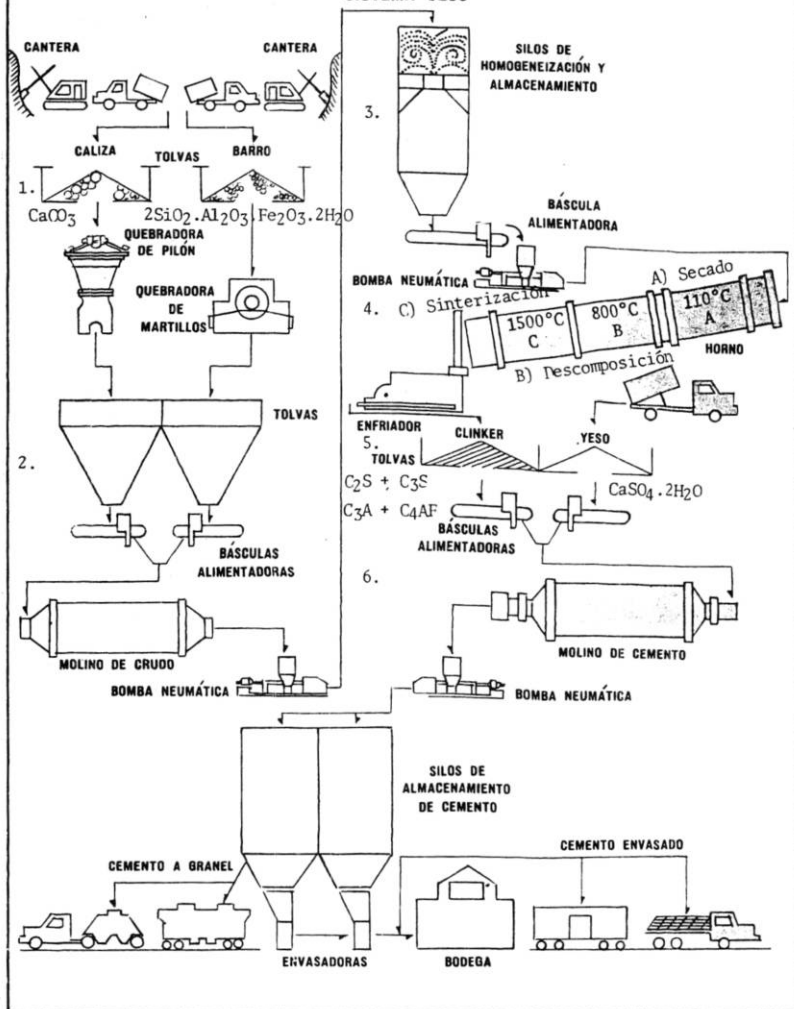


TABLA 2.2.1 DESCRIPCIÓN DE LAS ETAPAS DE ELABORACIÓN DEL CEMENTO

1.- Materias primas:

- a) Caliza, (creta o magras)
 CaCO_3
- b) Arcilla, (barro, pizarra o esquito)
 $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.- Dosificación y molienda de las materias primas.

3.- Homogeneización de las materias primas.

4.- Obtención del "Clinker" de cemento en un horno rotatorio pasando por las siguientes etapas:

a) Secado a 100-110 °C para evaporar la humedad de las materias primas.

b) Descomposición a 700-800 °C.

i) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

ii) $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

c) Sinterización a 1400-1500 °C para la recombinación de los productos de descomposición:

i) C_2S
 $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO}.\text{SiO}_2$
(Silicato dicálcico)

ii) C_3A
 $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$
(Aluminato tricálcico)

iii) C_4AF
 $4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$
(Ferroaluminato tetracálcico)

iv) C_3S
 $3\text{CaO} + 2\text{CaO}.\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO}.\text{SiO}_2$
(Silicato tricálcico)

5.- Mezcla del Clinker con yeso ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$).

6.- Molienda fina. Para obtener un producto con alta área superficial denominada Cemento.



TIPOS DE CEMENTO PORTLAND

- TIPO I. Cemento para usos generales, empleado para fines estructurales que no requiere propiedades especiales.
- TIPO II. Cemento modificado para usos generales para resistir el ataque moderado de sulfatos.
- TIPO III. Alta resistencia inicial. (R.R) 25% a los siete días.
- TIPO IV. Contiene bajo calor de hidratación, se usa en concreto de volúmenes.
- TIPO V. Resistente al sulfato y a las exposiciones intensas de los sulfatos, ideal para estructuras hidráulicas.

CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS COMPONENTES DEL CEMENTO

La composición fundamental del polvo de cemento contiene cuatro componentes principales a los que por comodidad se les ha asignado una simbología que se presenta a continuación:

FÓRMULA	SÍMBOLO	NOMBRE
1.- $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C3S	Silicato tricálcico
2.- $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C2S	Silicato dicálcico
3.- $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C3A	Aluminato tricálcico
4.- $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C4AF	Alumino ferrato tetracálcico

La tabla 2.2.2 detalla diferentes tipos de cemento y su contenido aproximado de estos componentes.

1.- $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$. Este es el componente más rápido del cemento en cuanto a la velocidad del fraguado. Es el responsable de la resistencia de compresión de los tres a los siete primeros días.

2.- $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$. Este material tiene como función aportar la resistencia a largo plazo después del primer año y hasta los cinco siguientes, se logra aún detectar aumento en su resistencia.

3.- $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$. Este material es el más reactivo de todos. Es el componente de fijación rápida, además de que facilita la reacción de fraguado al hidratarse, proporcionando un alto calor.

4.- $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$. No tiene comportamiento en el cemento después de hidratado ni después de fraguado, simplemente actúa de forma tal que facilita la fundición de los materiales dentro del horno y cataliza la formación del $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$.

Cada uno de estos compuestos tiene diferentes velocidades de reacción química con el agua y según la proporción relativa de cada uno se obtienen cementos de diferentes tipos.

Otros componentes en menor cantidad.

1.- MgO. Produce hidróxidos al contacto con el agua.

2.- CaO. La cal se usa para retrasar un poco la fijación prematura en el cemento ya hidratado.

3.- Na₂O y K₂O. Se les considera componentes indeseables porque actúan como reactivos de contracción o de expansión en el concreto.

La tabla 2.2.3 resume los conceptos mencionados y la figura 2.2.2 los grafica.

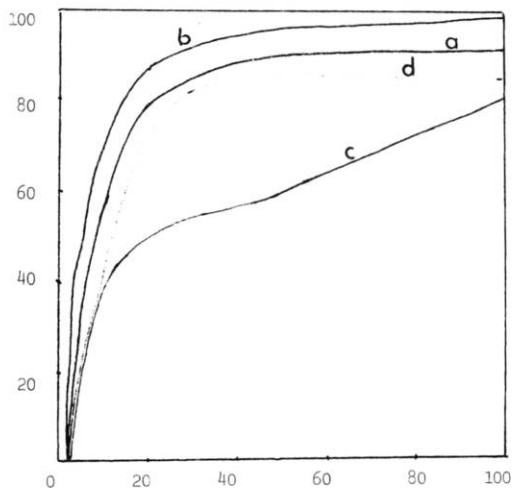
TABLA 2.2.3

COMPONENTES PRINCIPALES DEL CEMENTO PORTLAND Y SU INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES.

FÓRMULA ABREVIADA	NOMBRE	FÓRMULA QUÍMICA	INFLUENCIA Y COMPORTAMIENTO
C_3S	Silicato Tricalcico	$3 CaO \cdot SiO_2$	<ul style="list-style-type: none"> - Resistencia Temprana (3-8 de este) - Gran cantidad de calor de reacción - $GeI + Ca(OH)_2$ (Tobermorita)
C_2S	Silicato Dicalcico	$2 CaO \cdot SiO_2$	<ul style="list-style-type: none"> - Maduración lenta - Alta resistencia a largo plazo (aún -- después de 5 años). - $GeI + Ca(OH)_2$
C_3A	Aluminato Tricalcico	$3 CaO \cdot Al_2O_3$	<ul style="list-style-type: none"> - Gran cantidad de calor - Rápido fraguado inicial - Disminuye la resistencia al ataque de sulfatos. - $Ca(OH)_2 + hidrato de C_3A$
C_4AF	Ferroaluminato Tetracalcico	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	<ul style="list-style-type: none"> - Alto poder hidratante - Baja la temperatura de la clinkeriza-- ción (elaboración) catalizador en la - formación del C_3S. - Fácil hidratación - Contribuye poco a la resistencia - $Ca(OH)_2 + hidrato de C_4AF$
	Yeso	$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> - Retarda la velocidad de fraguado del - C_3A para asegurar la resistencia total

LAS CURVAS MUESTRAN LA RAPIDEZ DE HIDRATACIÓN DE LOS COMPUESTOS PRINCIPALES EN

EL CEMENTO PORTLAND



- a ● Silicato Tricálcico
- b ● Aluminato Tricálcico
- c ● Silicato Dicálcico
- d ● Aluminoferrita Tetracálcica

Cuando se mezclan cemento y agua ocurren reacciones rápidas durante un período corto. Durante los siguientes cinco minutos la reacciones continúan a una velocidad muy baja, y posteriormente cesan las reacciones durante un período que se denomina período de reposo y que dura de cuarenta minutos a dos horas, según las características del cemento ya hidratado, o sea, que se ha combinado químicamente con el agua. La consistencia de la pasta se altera poco y el fraguado que se haya podido alcanzar puede destruirse mecánicamente.

Al terminar el período de reposo empieza el período de rápidas reacciones químicas que dura más o menos tres horas. Durante este período la pasta pierde su consistencia plástica y pasa por etapas de endurecimiento que se han definido arbitrariamente como fraguado inicial y fraguado final. El fraguado final ocurre aproximadamente seis horas después de mezclar el cemento con el agua. Al terminar el fraguado final las reacciones químicas continúan a una velocidad decreciente hasta que se hidrata todo el cemento o hasta que cesan las condiciones necesarias para que ocurra la hidratación.

Los dos silicatos de calcio, que constituyen aproximadamente el 75 % del cemento en peso, reaccionan con el agua para producir dos nuevos compuestos que son el hidróxido de calcio y el silicato de calcio hidratado, que se conoce con el nombre de gel de tobermorita, designando como gel a una sustancia no cristalina, extremadamente fina, con una estructura coherente y que ocupa el 50 % del volumen de la pasta de cemento endurecido.

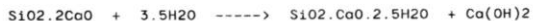
El importante papel que desempeña el gel de tobermorita sobre la resistencia de la pasta de cemento se debe a la enorme área superficial de este material que es de casi 3 millones de centímetros cuadrados por gramo. En esta superficie se desarrollan las fuerzas a las cuales debe su acción cementante la pasta.

El comportamiento de la pasta de cemento Portland depende de la cantidad de agua mezclada con el cemento; supóngase que se preparan dos pastas del mismo cemento, usando cantidades de cemento igual pero diferentes cantidades de agua. Después del fraguado, la pasta con mayor cantidad de agua tendrá más volumen. Después de la hidratación, las dos pastas contendrán las mismas cantidades de material sólido, porque iguales cantidades de cemento producirán las mismas cantidades de productos hidratados. El volumen de una pasta, sin embargo, es mayor; consecuentemente esa pasta tendrá mayor espacio ocupado por poros.

Este efecto tiene una influencia importante en la resistencia

de la pasta endurecida, la cual es el factor dominante en la resistencia del concreto preparado. Los poros se llenan con agua y aire y por lo tanto no tienen resistencia, ya que la resistencia depende de las partes sólidas de la pasta, principalmente del gel de tobermorita. La pasta con menor cantidad de poros producirá un concreto más resistente. En el mezclado de concreto, por consiguiente, no se debe usar más agua que la absolutamente necesaria.

REACCIONES DE FRAGUADO Y ENDURECIMIENTO INICIAL DEL CEMENTO



FRAGUADO DEL CEMENTO CON EL CO₂

Todos los compuestos que juntos forman el cemento Portland y principalmente el hidróxido de cal o cal libre, obtenida por la reacción de hidratación:



al quedar expuestas al bióxido de carbono de la atmósfera sufrirán una última descomposición formando carbono de calcio y agua:



En realidad bajo condiciones ordinarias la penetración de aire en un concreto común bien compactado es tan lenta que la cantidad de carbonatación que se origina por este motivo es inmensurablemente pequeña.

Esto resulta importante pues la descomposición de los silicatos de calcio hidratados por el bióxido de carbono siempre es acompañada por una contracción por secado natural.

No es fácil entender, sin embargo, por qué razón la carbonatación debe ser especialmente activa durante el curado en autoclave, ya que es bastante más probable que la ausencia de la cal libre se deba a que ésta fue eliminada al reaccionar con los agregados finos de los silicatos y con la reacción del polvo de aluminio durante la etapa de aireación en su manufactura.

COMPOSICIÓN, CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL CONCRETO

El concreto es un material pétreo artificial heterogéneo, obtenido por la mezcla de cemento, agua, grava y arena. La mezcla de cemento y agua es el aglomerante que va a darle la resistencia al conjunto y la grava y arena tienen un papel inherente, esto es, no contribuyen al endurecimiento en el concreto.

En el concreto distinguimos dos etapas, la etapa fluida en que el concreto puede ser vaciado en moldes o moldeado, operación que conocemos como colado; a esta etapa se le conoce como la del Concreto Fresco y la etapa en la que el concreto ha endurecido se le conoce como la del Concreto Endurecido, en la cual el concreto ha adquirido la consistencia y aspecto de la piedra.

Características del concreto. Como el concreto es un material heterogéneo, sus características dependerán de las de cada uno de los ingredientes que lo constituyen.

Tendremos que distinguir entre las propiedades del concreto fresco y las del concreto endurecido.

Las principales propiedades del concreto fresco son la tratabilidad o docilidad que es la mayor o menor facilidad para colocarlo dentro de los moldes o cimbras. Se necesita un concreto muy tratable para poder colocarlo en moldes estrechos o complicados o con mucho armado y en cambio para las lozas de pavimento sin armar no es necesario contar con un concreto muy trabajable. También entraría dentro de estas características la facilidad para terminarlo, esto para alisar o darle el acabado final a las superficies finales o superiores que no van en contacto con los moldes o cimbras.

Las principales características del Concreto Endurecido son:

La resistencia, que es la capacidad de soportar los diferentes esfuerzos a que va estar sometido.

La densidad, pues en ocasiones desearemos un concreto muy denso como en el caso de muros de retención de agua y en otras un concreto muy ligero para estructuras de gran claro o mucha altura.

La resistencia a los agentes externos, como son el intemperismo o desgaste, que nos darán una obra duradera.

Los cambios volumétricos debidos a diferentes factores como el fraguado, cambios de humedad o temperatura, deformaciones bajo la acción de cargas.

La permeabilidad, que se liga íntimamente con la porosidad y con muchas de las características anteriores.

ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES

AUTOEVALUACIÓN No. 8

UNIDAD II

CEMENTO Y CONCRETO

- 1.- Describir las materias primas utilizadas en la fabricación del cemento Portland.
- 2.- Describir el proceso seco que se utiliza en la fabricación del cemento Portland, indicando en cada caso:

! Nombre de la etapa	! Condiciones	! Cambios físicos	! Reacciones químicas
!	!	!	!
!	!	!	!
!	!	!	!
!	!	!	!
!	!	!	!
!	!	!	!
!	!	!	!
!	!	!	!
!	!	!	!

- 3.- Dar las fórmulas químicas y abreviadas de los componentes principales del cemento Portland, incluyendo el yeso, e indicar sus características de resistencia:

! Nombre	! Fórmula química	! Fórmula abreviada	! Resistencia	
!	!	!	! Corto plazo	! Largo plazo
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!
!	!	!	!	!

4.- Explicar en qué consisten el fraguado:

-con aire

-con agua

5.- Explicar qué es el concreto y especificar las ventajas que presenta el uso de éste contra el uso del cemento solo.

6.- Explicar 3 propiedades exclusivas de los cementos.

3.1 UNA INDUSTRIA CERÁMICA. FABRICACIÓN DE VIDRIOS

- A) INTRODUCCIÓN
- B) FORMACIÓN DE UNA ESTRUCTURA VÍTREA
- C) FORMADORES DE REDES VÍTREAS
- D) MODIFICADORES DE REDES VÍTREAS
- E) INTERMEDIARIOS
- F) OTROS MODIFICADORES
- G) MATERIAS PRIMAS
- H) PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS
- I) EL VIDRIO EN LA NATURALEZA
- J) FABRICACIÓN DE VIDRIO PLANO
- K) AUTOEVALUACIÓN

INTRODUCCIÓN

El vidrio se define como el producto inorgánico de fusión que se ha enfriado hasta un estado rígido; pero sin haber llegado a la cristalización, es decir, se le considera como un líquido superenfriado, puesto que posee la estructura del estado líquido, pero con una consistencia que lo asemeja a los sólidos. También se dice que son líquidos tan viscosos, que han perdido su capacidad de fluidez.

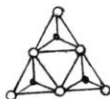
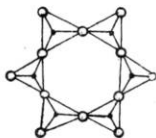
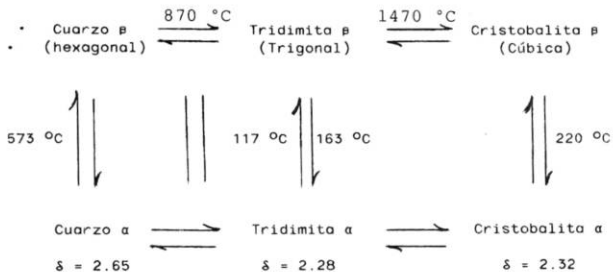
La sílice es un material perfecto para elaborar vidrio, pero cuando está cristalina presenta el inconveniente de poseer un alto punto de fusión, lo que eleva el costo de producción; para reducir este costo, se pueden agregar óxidos metálicos que disminuyen bastante el punto de fusión y la viscosidad, facilitando así la fabricación de artículos de vidrio.

Al agregar a la sílice alrededor del 25% en peso de óxido de sodio, se forma un disilicato de sodio, que es una mezcla eutéctica que alcanza su punto de fusión a 793 °C; el vidrio formado a partir de esta mezcla presenta poca tendencia a la desvitrificación; pero desafortunadamente es muy soluble en agua, lo que lo hace poco útil para ser usado como material de ingeniería. Pero si a la sílice se le agregan cantidades adecuadas de óxido de calcio además del óxido de sodio, se obtiene un vidrio insoluble en agua, que se caracteriza por su baja temperatura de fusión, lo que hace que disminuya entonces el costo de producción y se facilite su trabajabilidad. A este vidrio se le ha denominado vidrio de soda-cal.

En este capítulo se podrá observar que la sílice es la materia prima más usada en la obtención de vidrios, ya que se le pueden adicionar muchas otras sustancias que modifican las características y las propiedades del vidrio de sílice pura, dando lugar a un número muy grande de materiales vítreos de muy variados usos.

La figura 3.1.1 muestra las formas alotrópicas cristalinas de la sílice y sus conversiones e inversiones características. Este cuadro explica que si se calienta al cuarzo hasta alrededor de 2000 °C, pasará por todas y cada una de las formas alotrópicas descritas hasta lograr su fusión total, y que al dejarse enfriar lentamente, volverá a pasar por todas las formas alotrópicas descritas, pero en sentido inverso, hasta llegar a la del cuarzo a la temperatura ambiente.

CONVERSIONES E INVERSIONES DE LAS TRES FORMAS ALOTRÓPICAS
CRISTALINAS DE LA SÍLICE.



Cuando un material que es sólido a temperatura ambiente se calienta hasta que se vuelve líquido, su estructura se modifica de manera tal que pierde su arreglo cristalino; en este estado sus moléculas únicamente se han alejado unas de otras, sin lograr su separación completa. Al dejar enfriar este material líquido, puede recuperar nuevamente la misma estructura sólida que tenía antes de licuarse, si se le deja enfriar lentamente. Por otro lado, si se le enfría bruscamente, los átomos y las moléculas que lo constituyen no tendrán suficiente tiempo para acomodarse, y mantendrán la misma estructura ligeramente desordenada que tenían en el estado líquido.

La figura 3.1.2 muestra en una gráfica el enfriamiento comparativo de un mismo líquido para llegar a formar una estructura cristalina (enfriamiento lento) o una estructura vítrea (enfriamiento brusco). Si se recorre esta gráfica de izquierda a derecha se puede interpretar de la manera siguiente:

Cuando un sólido cristalino se calienta, empieza a denotar una ligera expansión hasta que a la temperatura de fusión (T_f) aumenta bruscamente de volumen transformándose en un líquido, conservando casi la misma temperatura desde que empieza hasta que termina la fusión del material.

Al seguir la curva correspondiente a un vidrio, se observa que comienza a "fundir" a una temperatura T_v y termina dicha fusión a una temperatura mucho mayor que coincide con la T_f de su equivalente cristalino. Cabe hacer notar que el intervalo entre T_v y T_f involucra un número elevado de grados de calentamiento, que se deben al primero y último movimiento de moléculas en la masa vítrea. Esto se debe a las variadas posiciones de las moléculas, que al no estar homogéneamente situadas, las energías de atracción, repulsión, desplazamiento, etc., respecto a sus vecinos, no son las mismas y se van alcanzando paulatinamente durante el calentamiento.

Otra característica evidente es la diferencia de volumen característico entre los materiales vítreos y cristalinos. Esto es debido al desorden en los vidrios, que da como resultado la presencia de mayor cantidad de huecos que su correspondiente cristal, para una misma masa.

En la figura 3.1.3 se muestran las estructuras comparadas de la sílice cristalina (a) y la sílice amorfa (b), en las que se puede observar que en las dos se conserva un ordenamiento a corto alcance, ya que ambas presentan el tetraedro característico con el átomo de silicio en el centro y sus cuatro vértices con los oxígenos que sirven de enlace hacia los demás tetraedros de SiO_4 . La diferencia primordial entre estas estructuras es a largo alcance, pues en el sólido cristalino (a) se han ordenado los tetraedros formando una estructura hexagonal, a diferencia de la

estructura amorfa en (b) en la que se detecta un completo desorden entre dichos tetraedros.

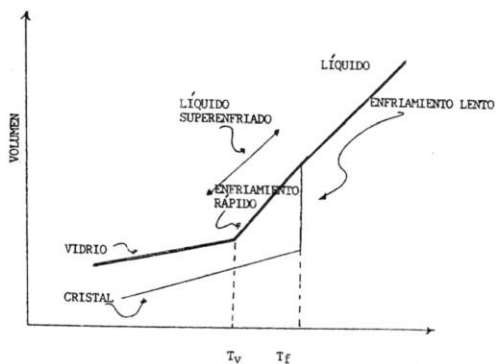


Fig. 3.1.2 ENFRIAMIENTO DE UN LÍQUIDO

Comparación entre un material vítreo y otro cristalino con respecto a volumen, temperaturas de transformación y formas de obtención.

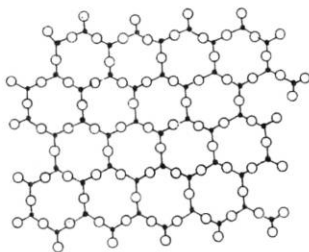


Fig. (a)

ESTRUCTURA DE UN SÓLIDO CRISTALINO

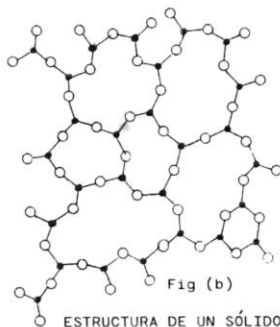


Fig (b)

ESTRUCTURA DE UN SÓLIDO AMORFO

Fig. 3.1.3

FORMADORES DE REDES VÍTREAS

Además de la sílice, existen algunos otros elementos y compuestos que pueden formar estructuras vítreas. De éstos, los óxidos son los que más se utilizan.

Se ha dicho que los óxidos del tipo A_nO_m pueden formar vidrios si la relación m/n está entre 1.5 y 2.5, si los enlaces entre los átomos A-O son substancialmente covalentes (y por lo tanto, direccionales) y si se cumplen las siguientes reglas:

- a) Que un átomo de oxígeno esté unido a no más de 2 átomos de A.
- b) Que A posea un número de coordinación bajo (no mayor de 4).
- c) Que A posea alta carga iónica (mayor o igual a 3).
- d) Que A presente un radio iónico pequeño.

Algunos ejemplos de formadores de redes vítreas se encuentran en la tabla 3.1.2.

MODIFICADORES DE REDES VÍTREAS. FUNDENTES

La sílice pura, o cualquiera de los óxidos mencionados que tienen la propiedad de formar estructuras vítreas, poseen altos puntos de fusión, y por lo mismo, la manufactura de los correspondientes vidrios es de un costo muy elevado. Como se dijo antes, se pueden agregar pequeñas cantidades de óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos para obtener mezclas eutécticas de más fácil utilización y de menor costo, llamadas fundentes. Estos óxidos al ser adicionados, rompen algunos de los enlaces Si-O-Si, abriendo la red vítrea en varios sitios. El oxígeno del metal adicionado es retenido en el enlace abierto Si-O-Si, a través de oxígenos puenteados que quedan cargados negativamente; entonces los cationes del metal se pueden alojar en los intersticios de la red, para mantener la neutralidad. A estos metales se les denomina modificadores del retículo. La tabla 3.1.2 presenta una lista de ellos y la figura 3.1.4 muestra la estructura vítrea modificada (red abierta con cationes intersticiales).

Las materias primas más utilizadas como modificadores de redes vítreas son los carbonatos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, basándose en la reacción que tiene lugar en el horno:



El óxido del metal formado reacciona entonces con la sílice de acuerdo a la reacción:



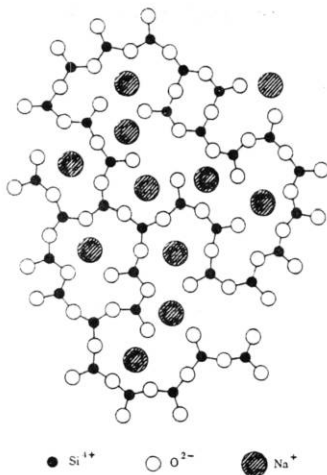
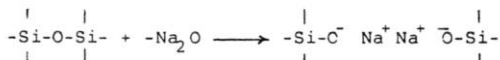
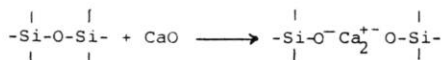


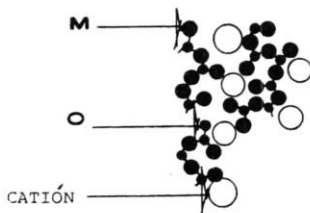
Fig. 3.1.4 VIDRIO DE SOSA

Una estructura amorfa de SiO_2 modificada (abierta) por la adición de Na_2O .

MODIFICADORES DE REDES VÍTREAS



ESTRUCTURA DEL VIDRIO



CLASIFICACIÓN DE LOS CATIONES EN ESTRUCTURAS VÍTREAS

FORMADORES		INTERMEDIARIOS		MODIFICADORES O FUNDENTES	
Cationes que forman la red vitrea.		Cationes con buenas posibilidades de substituir los cationes formadores de la red vitrea.		Cationes que pueden ocupar los intersticios de la red vitrea para balancear deficiencia de cargas.	
CATION	VALENCIA	CATION	VALENCIA	CATION	VALENCIA
P	5	Ta	5	Bi	3
As	5	Ti	4	Pb	2
Si	4	Zr	4	Tl	1
Ge	4	Al	3	Cd	2
B	3	(Be)	2	Zn	2
As	3	(Mg)	2		
Sb	3				
V	5				
Sb	5				
Ta	5				
P	3				
				Ca	2
				Sr	2
				Ba	2
				Li	1
				Na	1
				K	1
				Rb	1
				Cs	1
				(Be)	2
				(Mg)	2

TABLA 3.1.2

INTERMEDIARIOS

Existen otros elementos (sus óxidos) que son capaces de reforzar la malla vítrea, aunque por sí solos no pueden formar una buena estructura. A estos óxidos se les denomina intermediarios, y en general se añaden para reforzar alguna propiedad, eliminar características indeseables, o crear usos específicos.

Entre ellos se puede mencionar al Pb que en general le confiere propiedades ópticas a los vidrios de sílice, en este caso, aumentando su capacidad de refractar la luz, lo que ha conducido a que se les llame erróneamente "cristales" de plomo.

OTROS MODIFICADORES

También se han utilizado los óxidos de algunos metales, como: Fe, Co, Au, etc., cuya presencia le confiere diversos colores al vidrio formado. En la tabla 3.1.3 se da la composición de algunos vidrios de uso muy generalizado, en la que se puede observar una columna encabezada con "otros" que señala los óxidos añadidos para obtener las características o propiedades que los llevan a los usos especiales.

MATERIAS PRIMAS

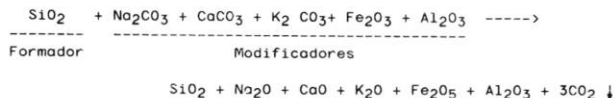
Se puede considerar como materias primas a los compuestos que intervienen en la fabricación de los llamados vidrios ordinarios que constituyen alrededor del 90% de la producción total.

Estos compuestos son, en orden de importancia:

- Arena de cuarzo o Sílice (SiO_2).- es el componente principal pero se encuentra impurificado por pequeñas cantidades de óxido férrico (Fe_2O_3).
- Sosa o carbonato sódico.
- Cal o carbonato cálcico (en forma de mármol).
- Potasa o carbonato de potasio (en pequeñas cantidades).
- Alúmina (Al_2O_3) en pequeñas cantidades.
- Desechos de vidrio (pedacería).

En el procedimiento de fabricación del vidrio ordinario se mezclan cantidades adecuadas de todos los compuestos anteriores y se encierran en una vasija de arcilla refractaria empotrada en un

horno de gas. El calor del horno hace que la mezcla comience a reaccionar. Por simple acción del calor el carbonato sódico se funde y el carbonato cálcico pierde su anhídrido carbónico y se convierte en cal cáustica (CaO). Así se produce una masa consistente en granos de arena de cuarzo y granos de cal viva dentro de la sosa fundida. Pero en estas condiciones la sílice obtiene un fuerte carácter ácido atacando al carbonato cálcico no descompuesto y ejerciendo una acción mayor a la del horno descomponiendo el carbonato sódico y la potasa. El resultado final es la expulsión completa del anhídrido carbónico y la formación de compuestos de cal y arena silícica y sosa y arena silícica que después formarán el vidrio. La reacción que se produce es, a grandes rasgos:



Las características que estos compuestos dan al vidrio son:

-Sílice: mayor resistencia, menor coeficiente de dilatación y mayor temperatura de trabajo.

-Cal: menor solubilidad y mayor tendencia a la desvitrificación (cristalización).

-Sosa: menor viscosidad, menor temperatura de fusión y mayor solubilidad.

-Alúmina: evita la desvitrificación.

-Potasa: disminuye la temperatura de fusión.

Estos son los vidrios llamados sodacálcicos, que deben su nombre al de los dos principales compuestos modificadores que en su formación intervienen.

Para obtener los diversos tipos de vidrios, las materias primas utilizadas son los óxidos de los metales, o las sales que en el horno se convierten fácilmente en los correspondientes óxidos. Su fabricación se menciona a continuación:

a) Vidrio verdoso de botella: a la pasta de vidrio fundido se le agregan óxidos de cobre, el color verde obscuro resultante proporciona protección de la luz a los productos que se quieren envasar así: vinos y otros licores, sustancias químicas, etc.

b) Vidrio plano: Se utiliza en ventanas y placas para usos variados como son los vidrios inastillables que contienen una lámina de plástico entre dos de vidrio; el vidrio esponja que se fabrica relleno los moldes de vidrio granulado y mezclado con una sustancia que produzca burbujas de gas. se utiliza para

sostener objetos de pesos muy grandes; el vidrio reforzado que generalmente contiene mallas de alambre en su interior: etc.

c) Espejos: A un vidrio plano se le recubre con una delgadísima capa de plata.

d) Bombillas: se utiliza en focos, bulbos y otras piezas de aparatos eléctricos.

e) Vidrio Pyrex: se elabora con borosilicatos (B_2O_3) los cuales proporcionan propiedades de resistencia al calor (refractoriedad) y a las sustancias químicas.

f) Vidrio de Bohemia: es un vidrio muy puro, perfectamente adaptado para el grabado y, fundamentalmente, de uso de ornato.

g) Vidrios ópticos: son vidrios cuyas características de transparencia, brillantez, claridad, densidad, etc., han sido mejorados al máximo para ser usados principalmente en la fabricación de lentes para microscopio y telescopio, lentes fotográficos, anteojos, en instrumentos científicos, etc. Hay dos tipos importantes de vidrios ópticos: vidrio de Jena y vidrio Flint Glass. Este último también es llamado vidrio de plomo por ser este el elemento modificador que le proporciona tan excelentes propiedades. El vidrio de plomo también es usado en con fines ornamentales.

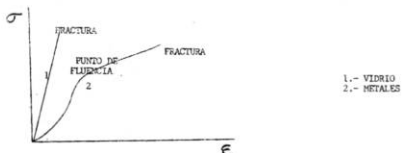
COMPOSICIÓN DE ALGUNOS VIDRIOS COMERCIALES

Ordinarios	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Botella verdoso	60-65	13-20	7-15	2-7	2	
Botella blanco	71-76	5-15	12-18	1-4	-	
Espejos	70-73	13-15	10-15	0.5	0.1	
Planos o Laminados	71-74	10-15	13-17	0.5	0.2	
Bombillas	72-75	10-12	12-15	0.1	-	
Especiales	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Varios	
Bohemia	72-76	8-10	0-3	1	10-12K ₂ O	
Pyrex	80.5	-	4.5	8.2	12B ₂ O ₃ ; 0.8ZnO	
Jena	70-72	1-2	10-12	5	12B ₂ O ₃	
Vidrio de sílice	99.5	(cuarzo fundido)				
De plomo	SiO ₂	K ₂ O	BaO	PbO	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃
Flint ligero	60.6	13.9	2.5	22.5	0.3	0.1
Flint pesado	27.3	-	-	71	5	0.2

PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS

En general las propiedades de los vidrios son las mismas que las de los materiales cerámicos, y que se detallan a continuación:

a) **RIGIDEZ**: Es la capacidad de resistencia que presenta un cuerpo al alargamiento y que en el caso de los vidrios es muy elevada. En este sentido se manifiesta una diferencia importante entre los metales y los vidrios. Los primeros, después de la deformación elástica, tienen un esfuerzo máximo o Punto de Fluencia después del cual se alargan sin mayor esfuerzo hasta que se fracturan (se rompen). Los vidrios no presentan dicho límite y llegados a un máximo esfuerzo elástico sufren la fractura.



b) **FRAGILIDAD**: Los vidrios se parten fácilmente por el golpe de percusión, al igual que muchos materiales cristalinos (como el NaCl), pero los cristales que se parten siguiendo planos regulares (existentes en la red cristalina), mientras que los vidrios no tienen dichos planos, es decir, no tienen exfoliación perfecta, se parten de manera irregular.

c) **DUREZA**: Es la resistencia de los cuerpos a ser rayados. Cuando se tallan dos cuerpos entre sí, el más duro raya al más suave e incluso puede cortarlo. Los vidrios en general son duros.

d) **TRANSPARENCIA**: Es la propiedad que presentan algunos cuerpos para dejar pasar la luz sin distorsionarla a través de ellos. Los vidrios comerciales son, comúnmente, materiales con transparencia muy alta.

e) **CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA**: los vidrios son materiales aislantes a temperatura ambiente debido a los enlaces que se presentan dentro de sus moléculas y entre éstas sin dejar electrones libres. Sin embargo, la presencia de defectos reticulares o de iones móviles (modificadores) como el Na^+ , favorece la conductividad al aumentar la temperatura. En ambos casos el calentamiento favorece la movilidad de iones o defectos. Hay que hacer notar que cuando la relación (carga/radio iónico) de los iones disminuye, aumenta la capacidad de movilidad iónica.

f) **CONDUCTIVIDAD TÉRMICA**: Los vidrios son aislantes térmicos lo que se debe, al igual que la conductividad eléctrica a sus enlaces característicos.

g) REFRACTARIEDAD: Es la propiedad de algunos cuerpos de resistir altas temperaturas sin fundirse. Como ya se mencionó, el vidrio puro de sílice funde completamente hasta que alcanza cerca de los 2000 °C.

h) RESISTENCIA QUÍMICA: Los vidrios son sustancias que no reaccionan fácilmente al entrar en contacto con compuestos químicos.

i) No son cristalinos, es decir, su estructura es amorfa.

j) No presentan un punto de fusión definido, sino que al calentamiento muestran una amplia zona de reblandecimiento; y ésta depende de la composición que presente.

k) Su zona de reblandecimiento es, en general, alta, pues posee enlaces mixtos.

l) Al paso del estado líquido al sólido se le denomina vitrificación.

m) Al paso del estado vítreo al cristalino se le denomina desvitrificación. Este paso se ve favorecido con la adición de una alta proporción de modificadores de red vítrea (fundentes).

n) Propiedades características que se pueden obtener por la adición de diversas sustancias según las tablas 3.1.3 y 3.1.4.

EL VIDRIO EN LA NATURALEZA

El vidrio es fabricado por la naturaleza misma en los fenómenos volcánicos en circunstancias favorables, cuando el intenso calor origina acciones químicas sobre varias sustancias que se funden en conjunto formando un vidrio impuro y semitransparente conocido como Obsidiana. Este producto varía en color desde el gris hasta el negro y ha sido empleado para hacer obras de arte por los egipcios, los romanos y los pueblos prehispánicos de América.

FABRICACIÓN DE VIDRIO PLANO

La figura 3.1.5 muestra el "horno Fourcault" que se ha utilizado ampliamente en la fabricación del vidrio plano, aunque su utilización se ha ido substituyendo por el uso de pilas de metal fundido sobre las que se deposita el vidrio caliente que se distribuye homogéneamente en su superficie dejando placas muy pulidas y del mismo grosor, lo que no se lograba con el uso de rodillos.

tabla 3.1.3

COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES DE ALGUNOS TIPOS DE VIDRIOS

Tipo	Composición, %					Propiedades o Usos
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	otros	
Sódico-cálcico	72	14		1	19 CaO 4 MgO	Vidrio de venta- nas
Vidrio de sílice (cuarzo fundido)	99.5					Aplicaciones a altas temperatu- ras; bajo coefi- ciente de dilata- ción
Vidrio con 96% de sílice	96.3	0.2	0.2	0.4	3B ₂ O ₃	Las del cuarzo fundido
Borosilicato	80.5	3.8	0.5	2.2	13 B ₂ O ₃	Resistente al ca- lor y a los pro- ductos químicos. Uso químico
Vidrio óptico (flint)	54	1	8		37PbO	Alto índice de refracción
Vidrio de superfi- cie reforzada	55	16	2	19	4TiO ₂ 2 CoO	Vidrio templado (temperado)
Cerámica vítrea (vítreo-cerámico)	56			20	15MgO 9TiO ₂	Artículos para cocinar

Tabla 3.1.4

MODIFICADORES DE LAS PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS POR ADICIÓN DE
ÓXIDOS

ÓXIDO	RESISTENCIA QUÍMICA	EXPANSIÓN TÉRMICA	RESISTENCIA TÉRMICA	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA
SiO_2	↑	↓	↑	↑
B_2O_3	↑	↓	↑	↑
Na_2O	↓	↑	↓	↑
MgO	↑	↓	↑	↓

↑ aumento de la propiedad

↓ disminución de la propiedad

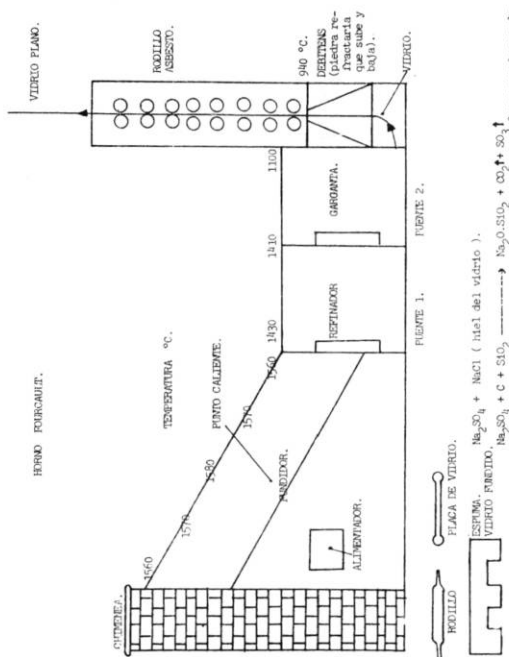


FIG. 3.1.5

VIDRIOS

- 1.- Utilizando una gráfica de temperatura contra volumen explicar cómo se realiza la formación de un vidrio, comparada con la de un sólido cristalino.
- 2.- Explicar que características debe reunir un material para poder utilizarlo como:
 - i) Formador de redes vítreas
 - ii) Modificador de redes vítreas
- 3.- Dar 3 ejemplos de elementos que permitan ser utilizados como:
 - i) Formadores de redes vítreas
 - ii) Modificadores de redes vítreas
 - iii) Intermediarios en redes vítreas
- 4.- Explicar dos diferencias (estructurales, físicas o mecánicas) que permiten diferenciar entre los sólidos cristalinos y los vítreos.
- 5.- Dar la composición de los siguientes tipos de vidrios:
 - i) común
 - ii) óptico
 - iii) decorativo
- 6.- Explicar 3 propiedades exclusivas de los vidrios.

3.2. POLÍMEROS

- A. INTRODUCCIÓN
- B. CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS
- C. POLIMERIZACIÓN
- D. FIBRAS
- E. ELASTÓMEROS O HULES
- F. TERMOPLÁSTICOS
- G. TERMOFIJOS
- H. POLÍMEROS INORGÁNICOS
- I. PROPIEDADES GENERALES
- J. GLOSARIO DE FÓRMULAS Y NOMBRES COMERCIALES
- K. AUTOEVALUACIÓN

A. INTRODUCCIÓN

Los polímeros son macromoléculas o moléculas gigantes constituidas por una unidad fundamental denominada UNIDAD MONOMERICA ó MONOMERA que se repite desde centenares hasta millones de veces en una sola molécula. Sólo cuando esta unidad monomérica se repite unas cuantas veces, en lugar del término polímero se utiliza el OLIGOMERO, así se puede hablar de dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., cuando la unidad se repite dos, tres, cuatro, etc. veces respectivamente. El GRADO DE POLIMERIZACIÓN es el número de veces que el monómero se repite en un polímero.

La unión de monómeros puede efectuarse en una sola dirección, dando lugar a polímeros lineales o de cadena, o en varias direcciones a la vez, formando polímeros entrecruzados y hasta reticulados tridimensionalmente.

B. CLASIFICACIÓN

La clasificación de los polímeros se puede obtener en base a múltiples características, como pueden ser: origen, naturaleza, estructura, métodos de obtención, usos y propiedades.

1) Por el tipo de monómeros que los forman:

a) HOMOPOLÍMEROS: formados por un solo tipo de monómeros:
A-A-A-A-A-

b) COPOLÍMEROS: formados por dos o más monómeros distintos:
A-B-B-A-A-A-B- ó A-B-A-B-A-B-

2) Por el grado de polimerización:

a) OLIGOPOLÍMEROS: pocos monómeros por molécula.

b) POLÍMEROS: Desde un centenar de monómeros por molécula.

3) Por su naturaleza:

a) NATURALES: que existen en la naturaleza sin intervención del hombre.

b) ARTIFICIALES O SINTÉTICOS: polímeros fabricados por el hombre, o modificaciones que el hombre realiza a los polímeros naturales.

4) Por su origen:

- a) VEGETALES: polímeros obtenidos a partir de productos vegetales.
- b) ANIMALES: polímeros obtenidos a partir de productos animales.
- c) MINERALES: polímeros obtenidos a partir de sustancias inorgánicas.

5) Por su estructura:

- a) LINEALES: Cuando la unión de monómeros es en una sola dirección formando cadenas lineales.
- b) RAMIFICADOS: Cuando la unión de monómeros involucra, además de una cadena principal, un cierto grado de entrecruzamiento que es tan pequeño que no altera la linealidad del polímero.
- c) RETICULADOS: Cuando la unión de monómeros es en tres dimensiones, dando lugar a una red de cadenas interconectadas entre sí.

6) Por sus propiedades:

- a) TERMOPLÁSTICOS: Cuando las cadenas son lineales o poco entrecruzadas, existe cierta movilidad de las cadenas que puede aumentarse al elevar un poco la temperatura, sin destruir el polímero.
- b) TERMOFIJOS: Cuando existe un alto grado de entrecruzamiento que mantiene rígidas las cadenas. Aunque se eleve la temperatura, no se logra la movilidad de ellas, y sí podría destruirse la estructura del polímero.

7) Por sus usos:

- a) FIBRAS: Son polímeros lineales que dan lugar a largas cadenas que son susceptibles de tejerse para obtener textiles.
- b) ELASTÓMEROS: Son polímeros lineales que han sido entrecruzados en una fracción mínima que, sin eliminar la movilidad de las cadenas (elasticidad), le confieren la rigidez necesaria para no ser demasiado plásticos.
- c) TERMOPLÁSTICOS: Polímeros con poco entrecruzamiento que permite re-usarlos por simple calentamiento para modificar su forma original.

d) TERMOFIJOS: Polímeros de entrecruzamiento tridimensional que permiten obtener formas rígidas para esfuerzos mecánicos elevados, pero que no pueden ser reutilizados porque al calentamiento se destruyen.

8) Por sus métodos de obtención:

a) DE ADICIÓN: Cuando los polímeros se formaron a partir de monómeros con uniones insaturadas, de tal manera que el peso molecular de los monómeros es idéntico al de la unidad monomérica en el polímero.

b) DE CONDENSACIÓN: Cuando los polímeros se forman a partir de monómeros que poseen grupos funcionales que al reaccionar dan lugar a sustancias de bajo peso molecular además del polímero formado. Estos subproductos que no forman parte del polímero, ni son polimerizables, deben ser separados de la masa polimérica formada. Por lo tanto, el peso molecular de los monómeros es ligeramente mayor que el de la unidad monomérica en el polímero.

9) Por su composición:

a) ORGÁNICOS: Cuando la cadena principal del polímero está constituida por enlaces C-C.

b) INORGÁNICOS: Cuando la cadena principal del polímero no contiene átomos de carbono.

C. POLIMERIZACIÓN

Son las reacciones de combinación de dos o más especies químicas (monómeros) iguales o diferentes, que forman una molécula mayor. El enlace entre los monómeros es de tipo covalente y puede realizarse a través de dos mecanismos diferentes: **poliadición** y **policondensación**.

1.- POLIADICIÓN:

Es la formación del polímero mediante la ruptura de los dobles enlaces de cada uno de los monómeros para formar el enlace covalente que los une. El mecanismo de ruptura de los dobles enlaces puede lograrse de dos maneras principalmente:

a) Por radicales libres:

Este proceso requiere de un iniciador que generalmente es un peróxido que al ser sometido a descomposición térmica o luminosa produce un radical libre. Este radical libre iniciador reacciona con una molécula de monómero convirtiéndolo a su vez en otro radical libre, propagándose la reacción hasta que se agotan las moléculas de monómero. El mecanismo se puede sintetizar como sigue:

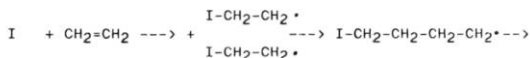


Iniciador	Radical libre iniciador	Monómero	Formación de un enlace covalente	Ruptura del doble enla- ce en el monómero
-----------	-------------------------------	----------	--	--

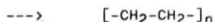


Unión de radicales libres de monómeros	Radical libre de polímero de bajo grado de polimerización susceptible de continuar su crecimiento.
---	---

Ejemplo típico de polímeros de adición vía radicales libres, es la obtención del polietileno:



Iniciador	Etileno	Dímero de etileno
-----------	---------	-------------------



polietileno con un
grado de polimerización
de n moléculas.

b) Mecanismo polar:

En este caso se unen dos especies en la que una posee una deficiencia de electrones, es decir, acepta el doblete del enlace; y la otra que es rica en electrones, lo cede. Esta es una reacción ácido-base de Lewis, en la que al romper la unión, una especie pierde el doblete de electrones y la otra lo retiene:

La ruptura del enlace se puede representar como sigue:

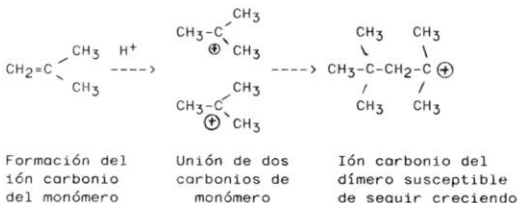


ó



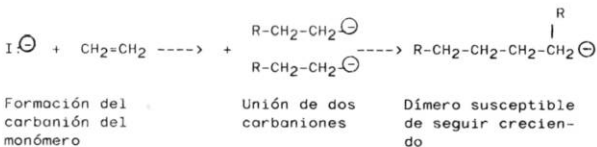
1) Polimerización catiónica:

El mecanismo para el caso de formación de cationes se puede ejemplificar como sigue:



ii) Polimerización aniónica:

Se inicia por un ataque nucleofílico a una molécula de monómero con la formación del carbanión correspondiente:

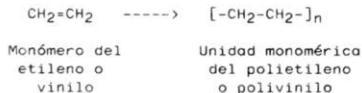


En general, en la polimerización por adición se requiere siempre de un iniciador que puede ser un anión, un catión o un radical libre, para empezar a formar la cadena del polímero; y finalmente, para suspender la polimerización, se adiciona un inhibidor que ayuda a detener el crecimiento del polímero.

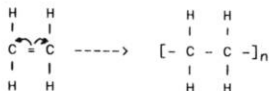
c) Polímeros de adición:

Los principales polímeros de adición que se estudian aquí son los del tipo etilénico, más conocidos como vinílicos o vinilidenos:

i) Etileno:



Desarrollando la fórmula de la molécula de etileno, se observan los cuatro substituyentes de los átomos de carbono:



A partir del etileno, substituyendo uno sólo o varios de los hidrógenos de la molécula del monómero, se pueden obtener diversos tipos de polímeros, por ejemplo:

Cuando un H se substituye por:	Fórmula desarrollada	Nombre del monómero	Fórmula de la unidad monomérica y nombre del polímero
Cl	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} $	Cloruro de vinilo	$ \begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \\ \\ \text{Cl} \end{array} $ <p>policloruro de vinilo</p>
OH	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} $	Alcohol vinílico	$ \begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-] \\ \\ \text{OH} \end{array} $ <p>polialcohol vinílico</p> <p>(alcohol polivinílico)</p>
	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	Estireno	$ \begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-] \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $ <p>Poliestireno</p>

En la tabla 3.2.1 se detallan algunos de los polímeros de adición más comunes y los usos principales a que se destinan.

POLÍMEROS POR ADICIÓN

EJEMPLO	MONÓMEROS	(UNIDAD MONOMÉRICA) POLÍMERO	USOS
POLIETILENO	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ETILENO	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	El más común e importante polímero: bolsas, aislamiento y botellas moldeadas.
POLIPROPILENO	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ PROPILENO	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Fibras para alfombras interiores y exteriores.
POLIESTIRENO	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ ESTIRENO	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Moldeo de objetos para uso doméstico e industrial.
POLICLORURO DE VINILO PVC	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ CLORURO DE VINILO	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Recubrimiento de pisos, acetatos de discos, tubos para agua, envases y botellas transparentes.
POLITETRAFLUORURO DE ETILENO (TEFLÓN PTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} & & \text{F} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{F} & & \text{F} \end{array}$ TETRAFLUORO ETILENO	$\begin{array}{c} \text{F} & & \text{F} \\ & & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & & \\ \text{F} & & \text{F} \end{array}$	Caras inastillables, resistente a películas químicas.
POLIMETACRILATO DE METILO	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ METIL-METACRILATO.	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Vidrio irrompible y pinturas latex.
POLIACRILONITRILLO Orlon, Acrilan, Creslan.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ ACRILONITRILLO	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	Fibras usadas en sweaters, alfombras, mantas y cobertores.
POLI-ACETATO DE VINILO	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ ACETATO DE VINILO	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Adhesivos, pinturas latex, capas textiles y gomas de mascar.
HULE NATURAL	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ CIS-ISOPRENO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	El polímero con cadenas cruzadas de sulfuro por vulcanización).
POLICLOROPRENO (NEOPRENO)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ CLOROPRENO	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	Con cadenas cruzadas de ZnO es resistente a aceites y gasolinas.
ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ ESTIRENO $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ BUTADIENO	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ BUNA S	Con cadenas cruzadas de peróxido; es el más común hule usado para llantas, contiene 75% butadieno.

Tabla 3.2.1

POLÍMEROS POR CONDENSACIÓN






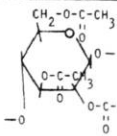
EJEMPLO	MONÓMEROS	POLÍMERO (UNIDAD MONOMÉRICA)	USOS
POLIAMIDAS (nylon)	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ AC. ADIPICO $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ HEXAMETILEN DIAMINA	$-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	Fibras y objetos moldeados.
POLIÉSTERES (dacron, mylar, fortrel)	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ ACIDO TEREFALICO $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ SI N=2 ETILENGLICOL	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$	Polímeros lineales, fibras, cintas magnéticas.
POLIÉSTERES	 ANHÍDRIDO FTÁLICO $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ GLICERINA	 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$	Pinturas, polímeros de cadena cruzada.
POLIÉSTERES	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ SI N=2 ETILENGLICOL	$-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$	Cadena cruzada con estiréno y peróxido: resina-fibra de vidrio.
RESINA FENOL FORMALDEHÍDO (BAKELITA)	 $\text{CH}_2=\text{O}$ FORMALDEHÍDO	 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$	Adhesivos, laminados, barnices.
ACETATO DE CELULOSA ^a	 CELULOSA $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ÁCIDO ACÉTICO		Película fotográfica.

Tabla 3.2.2

D. FIBRAS

Son polímeros de cadena lineal muy larga, que pueden o no presentar una ligera ramificación. Se caracterizan por su flexibilidad, finura y por una elevada relación entre su longitud y su grosor. Su estructura depende de su constitución química y de su distribución molecular, y ello determina las propiedades físicas y químicas que presentan.

Se clasifican en naturales y artificiales, y a continuación se dan algunos ejemplos de cada una.

1) Naturales:

- a) Vegetales: algodón, lino, yute, henequén
- b) Animales: lana, seda, pelos
- c) Minerales: asbesto, fibra de vidrio, grafito

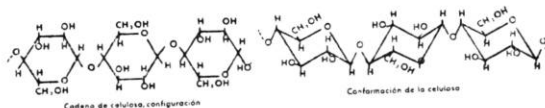
2) Artificiales:

- a) De transformación: Celulósicas
- b) Proteínicas: Derivadas de leche (lamital), cacahuete (ardil) y maíz (perlón)
- c) Síntesis: Poliamidas, poliésteres, poliacrílicas

1.- FIBRAS NATURALES:

a) ALGODÓN

El algodón es una planta malvácea que en su flor contiene unas semillas envueltas por una borra que está conformada de fibras largas. El algodón es celulosa pura, con pequeñas trazas de cera y grasa; al microscopio presenta una ligera torsión al observarla longitudinalmente, y es oval en sección transversal.



cadena de celulosa

b) LANA

La lana es el pelo de ciertas reses ovinas, que generalmente contienen de 1,200 a 9,000 pelos por cm^2 .

El constituyente principal de la lana es la QUERATINA, que es una fibra proteínica que vista al microscopio se observan tres capas bien diferenciadas en su sección transversal; longitudinalmente se observan rizos característicos y presenta un lustre especial.

c) SEDA

La seda es el capullo del gusano de seda, está formada por una macromolécula proteínica llamada SERICINA que ayuda a mantener unidos los filamentos del capullo y le confiere rigidez.

La tabla 3.2.3 enlista las propiedades más relevantes de algunas fibras, naturales, artificiales y minerales.

1.- FIBRAS ARTIFICIALES:

a) POLIAMIDAS

Son polímeros de condensación que se preparan a partir de monómeros que contengan radicales ácido y amino, que al reaccionar entre sí forman la unión amídica ($-\text{NH}-\text{CO}-$) semejante a la unión de aminoácidos en las proteínas. El compuesto más conocido es el Nylon 6,6 que se refiere a la reacción de una amina de seis átomos de carbono (hexametilendiamina) con un ácido también de seis átomos de carbono (ácido adípico).

Uno de los procedimientos de fabricación del Nylon 6,6 consiste en disolver las materias primas en un baño hasta formar una especie de "sal" que posteriormente es extraída por evaporación del disolvente y mezclada con varios aditivos que permiten regular la viscosidad y el peso molecular requeridos. Esta mezcla se pasa a una autoclave obteniéndose así el polímero fundido, que se hace solidificar en forma de cinta al proyectarlo sobre un tambor refrigerado (ver fig. 3.2.1).

A continuación se detalla la reacción de obtención del Nylon 6,6:

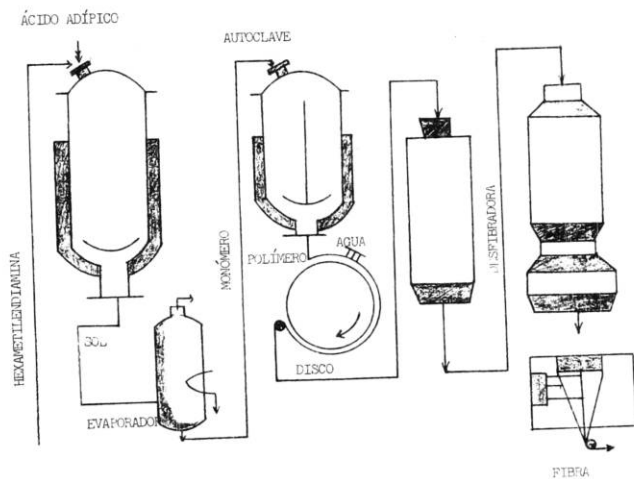


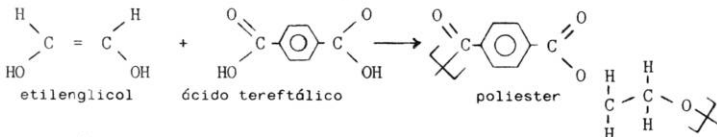
FIG. 3.2.1

El proceso de obtención de la fibra se esquematiza.

b) POLIÉSTERES

Los poliésteres son polímeros de condensación en los que se hace reaccionar un alcohol con un ácido para obtener el grupo éster, con separación de una molécula de agua. Las materias primas utilizadas son muy variadas, entre las que destacan ácidos saturados como el maleico y fumárico, e insaturados como el ftálico y el terftálico; y alcoholes como el etilenglicol y la glicerina. Cabe hacer notar que el uso de alcoholes con más de tres grupos OH dan lugar a ramificaciones que dan como resultado polímeros tridimensionales y no cadenas o fibras.

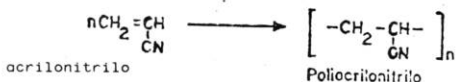
La reacción de esterificación del etilenglicol con el ácido terftálico puede resumirse como sigue:



c) ACRÍLICOS

Son polímeros de adición que se obtienen al polymerizar el acrilonitrilo que es un derivado del etileno o vinilo. La fibra presenta una gran resistencia a mojar por lo que se le emplea para fabricar prendas que no necesitan plancharse.

La reacción de polymerización del acrilonitrilo puede ejemplificarse como sigue:



La tabla 3.2.3 enlista una serie de características de algunas fibras sintéticas comparadas con las fibras naturales, y la tabla 3.2.4 presenta los monómeros y unidades monoméricas de algunas fibras sintéticas y naturales modificadas por el hombre.

D. ELASTÓMEROS O HULES

Un elastómero es una materia orgánica elástica, coherente y dúctil formada por una masa de moléculas polymerizadas, ligeramente entrelazadas tridimensionalmente.

Bajo el término elastómero se agrupan el caucho natural y las sustancias sintéticas de características semejantes, prefiriéndose dicho término al de "cauchos" debido a la gran diversidad química que presentan entre sí. Sin embargo, todos ellos responden, hasta cierto punto, a una misma estructura, responsable de sus características de elasticidad. Son altos polímeros formados por cadenas lineales de alta flexibilidad intrínseca y que no presentan grandes fuerzas intermoleculares.

TABLA 3.2.3

PROPIEDAD DE LA FIBRA	FIBRAS NATURALES				FIBRAS ARTIFICIALES (ORGÁNICAS)			FIBRAS ARTIFICIALES INORGÁNICAS
	VEGETALES		ANIMALES		CONDENSACIÓN		ADICIÓN	VIDRIO
	ALGODÓN	CELULOSA	LANA	SEDAS FIBROINA Y SERICINA	NILON	TERILENE	POLITILENO	
NOMBRE DE FIBRA								
UNIDAD MONOMER								SiO ₂
RESISTENCIA:								
A) ALCALIS		ALTA	BAJA	BAJA	ALTA	REGULAR	BUENA	MALA
B) SOLVENTES ORGÁNICOS		ALTA	ALTA	ALTA	REGULAR	REGULAR	REGULAR	BUENA
C) ÁCIDOS		BAJA	BAJA	BAJA	BAJA	REGULAR	BUENA	BUENA
D) HONGOS		REGULAR	REGULAR	BAJA	ALTA	ALTA	ALTA	ALTA
E) INSECTOS		BAJA	BAJA	BAJA	ALTA	ALTA	ALTA	ALTA
DENSIDAD	1.54 g/cm ³	1.32 g/cm ³	1.32 g/cm ³	1.22	1.14 g/cm ³	1.18	0.9-0.926/cm ³	2.5-2.7 g/cm ³
ABSORBENCIA H ₂ O	7-8.5%	16%	30%		4%	CASI NULO	NULA	
LONGITUD DE 1 FIBRA	12-65mm	35-350mm	MÁS DE 1000 mm POR CAPILLO		25-125mm			
MÁXIMO PESO QUE SOPORTA 1 HILO	4.2 kg/cm ²	1.4 kg/cm ²	3.70kg/cm ²		50-70kg/cm ²			
RESISTENCIA A LA TRACCIÓN (kg/cm ²)	4.200	1.400	4.90		5.0	4.900	400	21.00
TEMPERATURA MÁX. DE TRABAJO °C	100	100	200		210	220	70	350
DIÁMETRO	20	16-50	8-15					

FIBRAS

MONÓMERO	POLÍMERO	FIBRA
$\text{HOCH} = \text{CHOH} + \text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ etilenglicol ácido tereftálico	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{OC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{O} -$	Poliéster (terylene)
$\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2 + \text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ hexametilendiamida ácido adipico	$-\text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} -$	Poliámda (nilón)
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl} + \text{CH} = \text{CH}_2$ / $\text{OOC} - \text{CH}_3$ cloruro de acetato de vinilo	$\dots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$ Cl OOC - CH ₃	Vinyón
$\text{CH} = \text{CH}_2$ CN acrilonitrilo	$-\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 -$ CN CN	Poliacrilonitrilo (orlón, placrón)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2 \text{O Na} + \text{S}_2\text{C}$ sal sódica de celulosa	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2 \text{OC} - \text{S} - \text{SNa}$	Xantogenato (celulosa viscosa)
$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + \text{CH}_3 - \text{COCl}$ celulosa cloruro acetilo	$\left[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3 (\text{CO} - \text{CH}_3) \right]_n$	Acetato de celulosa
$2 \text{RNH} + \text{H} - \text{CHO}$ caseína formol	$\text{R} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{R}$	Galalita

TABLA 3.2.4

Los conjuntos de dichas cadenas se deslizan unas sobre otras cuando se ejerce una fuerza de tracción. Para que la deformación resultante no sea permanente es necesario que las macromoléculas estén unidas entre sí formando una red tridimensional. Esto se consigue mediante la vulcanización, que consiste en crear enlaces químicos entre las macromoléculas por medio de agentes vulcanizantes (azufre y oxígeno, principalmente), que establecen estos enlaces en los puntos reactivos de las macromoléculas.

PROPIEDADES FÍSICAS

La calidad del elastómero es determinada por la medida de sus principales propiedades físicas:

- 1) ELASTICIDAD: mide la capacidad del elastómero para volver a una posición inicial después de haber sufrido elongaciones elevadas.
- 2) MÓDULO: medida de la fuerza precisa para obtener una elongación por unidad de superficie y longitud de elastómero.
- 3) HISTERESIS: medida de la pérdida de energía del elastómero al estar sometido a una fuerza periódica cíclica.
- 4) DUREZA: medida de la deformación elástica del elastómero que está determinado por la penetración de un punzón metálico en una superficie de elastómero vulcanizado.
- 5) COMPRESIÓN: medida de la deformación permanente del elastómero después de ser sometido durante cierto tiempo a una deformación.
- 6) REBOTE: medida de la energía del salto o retorno al aplicar una fuerza sobre el elastómero.
- 7) PLASTICIDAD: es el grado de deformación que sufre un material cuando se le somete a un esfuerzo de elongación elevado.
- 8) Resistencia eléctrica y poder aislante.
- 9) Resistencia a los fluidos, agentes químicos y a las temperaturas elevadas.

CLASIFICACIÓN QUÍMICA (Ver fig. 3.2.2)

Los elastómeros se clasifican por la naturaleza y propiedades químicas del monómero empleado en su fabricación:

- 1) CAUCHO NATURAL: está formado por cadenas de poliisopreno natural.
- 2) CAUCHO NATURAL SINTÉTICO: está formado por macromoléculas de poliisopreno sintético.
- 3) ESTIRENO/BUTADIENO: elastómero formado por cadenas de estireno y butadieno. Presenta una buena resistencia a la abrasión, impacto y envejecimiento. También se le llama "BUNA S" o "SBR".

4) ISOPRENO/ISOBUTILO: formado por la polimerización del isopreno y el isobutilo. Es impermeable a los gases; resistente a la humedad, ozono, alcohol y las altas temperaturas; es atacado por la gasolina y el aceite; presenta bajo rebote.

5) POLIBUTADIENO: formado a partir de monómeros de butadieno. Presenta un alto rebote y buenas propiedades elásticas a baja temperatura. Se conoce mejor como BUNA.

6) ETILENO/PROPILENO: formado por monómeros de etileno y propileno. Presenta buenas propiedades dieléctricas. Resistente al calor, al ozono, los ácidos y los álcalis. Se disuelve en disolventes aromáticos.

7) CLOROPRENO: formado por macromoléculas de cloropreno. Resistente a la llama, agua, ozono, ácidos, gasolina y temperaturas elevadas. Es atacado por hidrocarburos aromáticos, fosfatos y fluidos hidráulicos. Se le conoce también como NEOPRENO.

8) ACRILONITRILLO/BUTADIENO: formado por monómeros de butadieno y acrilonitrilo. Presenta buenas propiedades físicas; resistente a la gasolina, aceite, alcohol y la abrasión. Es atacado por disolventes desengrasantes.

CLASIFICACIÓN DE LOS ELASTÓMEROS

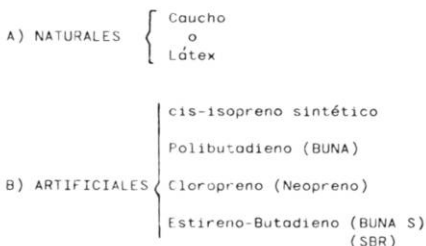
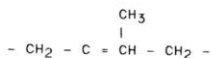


Fig. 3.2.2

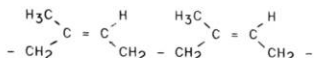
CAUCHO NATURAL

Es el látex espesado de varias plantas tropicales, poseedor de una gran elasticidad, formado por macromoléculas. El caucho natural se obtiene de ciertas plantas que exudan una sustancia blanca, lechosa (látex) cuando se hacen incisiones en su corteza. Las principales plantas de que se obtiene son la Hevea, el Guayule y la catilloa elástica.

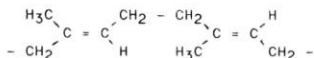
Estructura química.- La unidad estructural de su molécula es el grupo C_5H_8 , el cual es capaz de fijar por adición dos grupos monovalentes:



Los hidrocarburos purificados del caucho, de la balata y la gutapercha, con las mismas propiedades químicas generales del caucho, tienen la misma fórmula empírica $(C_5H_8)_n$. Sin embargo su elasticidad y dureza son diferentes a las del caucho, esto se debe a que el caucho tiene la estructura de forma cis:



Mientras que los hidrocarburos purificados de caucho, la gutapercha y la balata tienen la forma trans:



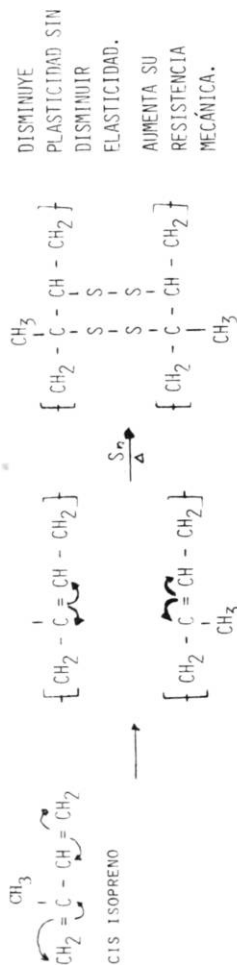
VULCANIZACIÓN DEL CAUCHO NATURAL

El primero en obtener caucho vulcanizado fué Charles Goodyear, quien por un accidente en su laboratorio volcó una mezcla de látex y azufre sobre una estufa caliente. La raspó y la dejó enfriar y al cabo de un rato vió que ya no era pegajosa, que recobraba su forma original si lo estiraba o retorció, que con la temperatura fría seguía siendo flexible y que resistía las substancias que disolvían al caucho.

La vulcanización con azufre inhibe pero no anula la tendencia del caucho a reblandecerse con el calor. El calor de la vulcanización abre los dobles enlaces presentes en las moléculas del polímero atrapando los átomos de azufre formandose así entre las cadenas de polímeros, múltiples enlaces cruzados de azufre. Estos enlaces cruzados adicionales refuerzan mucho la estructura original.

El caucho no vulcanizado es muy plástico, ya que no recupera su forma original después de ser estirado, como las cadenas moleculares no están conectadas entre sí, se deslizan una al lado de la otra y no tienden a recobrar su posición original al quedar libres. En cambio el caucho vulcanizado aún siendo elástico, debido a la presencia de los enlaces cruzados provocados por el azufre no impiden que se deslicen una junto a otra al estirarse las cadenas, pero al quedar sueltas vuelven a recuperar su estado original, quedando el caucho tan recio y flexible como al principio.

VULCANIZACIÓN CON AZUFRE DEL CIS ISOPRENO



CAUCHO VULCANIZADO

 POLI-ISOPRENO
 (CAUCHO NATURAL)

La ebonita, que es el caucho duro de las armaduras de los acumuladores, se forma agregando hasta 40% de azufre en la vulcanización, esto hace que se logre la totalidad de moléculas enlazadas en forma cruzada pues utiliza todas las dobles ligaduras presentes y el caucho se convierte en una macromolécula muy rígida que ha perdido su elasticidad totalmente (ver fig. 3.2.3).

El caucho sintético es todo polímero artificial que posee en menor o mayor grado las propiedades físicas del caucho natural, además tiene la propiedad de poder estirarse repetidas veces hasta un 300% de su longitud y retornar rápidamente con fuerza a su longitud inicial.

SUSTITUTOS DEL HULE NATURAL

El caucho sintético comenzó a producirse en grandes cantidades a finales de la Segunda Guerra Mundial pues fué en este tiempo cuando empezó a existir una gran demanda de caucho natural; los científicos se dieron cuenta de que era imposible satisfacer una demanda con la producción de las colonias; fué entonces cuando se decidieron a investigar cuál era la estructura del caucho natural, de qué elementos estaban compuestas dichas moléculas y como se relacionaba esta estructura con sus características físicas.

La primera teoría importante acerca de la química del caucho se debió a Greville Williams que aisló un líquido de color claro (destilándolo del látex) al que llamó isopreno. Esta sustancia tenía una molécula constituida por 5 átomos de carbono y 8 de hidrógeno, que expuesta al aire formaba un líquido viscoso y luego una masa esponjosa y elástica que al orden olía como el caucho quemado. Esto dió a los científicos la clave para tomar como base de la formación del caucho; años después se confirmó que el caucho no es mas que una versión gigantesca del isopreno, una molécula gigante que está compuesta de miles de unidades de isopreno que se encuentran perfectamente unidas entre sí.

Conociendo ya un poco más acerca de la estructura del isopreno, los científicos comenzaron a experimentar con diversas sustancias de estructura y composición molecular parecidas a las del isopreno.

Fué en 1910 cuando el químico S.V. Levedev, partiendo de un material muy simple y que tenía un parentesco mucho más lejano con el hule natural que el isopreno, descubrió lo que sería el principio básico del caucho sintético. Se trataba del butadieno, gas incoloro en condiciones normales, derivado del petróleo. La estructura de su molécula se parece a la del isopreno aunque es más pequeña, pues le falta un subgrupo de átomos de carbono e hidrógeno que sí se encuentran en el isopreno. Un nuevo éxito llegaría 10 años después cuando los químicos se dieron cuenta que debían concentrarse no sólo en la composición química del hule natural sino también en su estructura molecular.

Pronto se vió con claridad que el caucho es además de un material, un estado de la materia. Sus moléculas gigantes se

caracterizan no sólo por su tamaño sino también por su estructura irregular, y es esta estructura irregular la que le da su elasticidad al caucho y a otras sustancias semejantes.

El estirar el caucho cambia tanto su estructura molecular que se alteran sus características físicas. Esto le da al caucho una doble naturaleza: cristalino cuando está estirado y amorfo sin estirar. Esta doble naturaleza del caucho se puede confirmar si después del congelar el caucho sin estirar éste se rompe en pedazos amorfos e irregulares, en cambio si se congela estirado y se despedaza se obtendrán trozos más uniformes. El que el caucho tenga la cualidad de cambiar tan rápido del estado amorfo al cristalino es lo que lo hace tan útil y tan valioso.

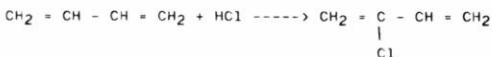
Va se tenían conocimientos suficientes sobre la molécula del caucho pero faltaba encontrar la manera de fabricarla. En 1925 el padre Julius Newland logró hacer un pequeño polímero partiendo de 3 moléculas de acetileno, cuyos 3 enlaces lo hacen sumamente reactivo. Usando ese polímero como base, los químicos produjeron un acetileno de 2 moléculas que al ser tratado con ácido dejaba libre un material al que llamaron cloropreno, lo llamaron así porque su estructura es como la del isopreno excepto en que un átomo de cloro sustituye a un hidrógeno. El resultado de esto fué el neopreno, el primer caucho sintético de los Estados Unidos que fué introducido con mucho éxito al mercado en 1931. Sus átomos de cloro lo hacían más resistente que el caucho natural a los aceites, ácidos, agua, luz solar y a la oxidación, por lo que se ganó la inmediata preferencia sobre el caucho natural en cientos de usos: mangueras, botes salvavidas, revestimientos para tanques de combustible, etc.

Con el neopreno, ahora se describirán los cuatro pasos básicos de fabricación:

1.- Polimerización del acetileno a vinilacetileno o butadieno:



2.- Hidrocloración del vinilacetileno a cloropreno:



3.- Polimerización del cloropreno a neopreno:



4.- Aislamiento del neopreno.

En general las aplicaciones del neopreno son semejantes a las del caucho natural. El neopreno, siendo más caro, se prefiere donde se necesita resistencia a los aceites, a los disolventes y a muchos productos químicos y donde hay necesidad de un producto que no se degrade por la acción del calor, de la luz solar, del

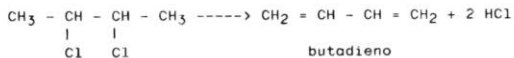
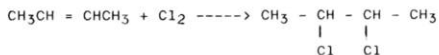
ozono, agentes atmosféricos y tiempo.

Sus aplicaciones más importantes son: la formación de una cubierta protectora en alambres y cables eléctricos, así como mangueras para la conducción de líquidos y gases, además de bandas transportadoras.

ESTRUCTURA Y FABRICACIÓN DEL POLIBUTADIENO

Los 6 procesos más viables industrialmente hablando, para fabricar butadieno son:

- 1.- Pirólisis de hidrocarburos que contienen más de 4 átomos de carbono.
- 2.- Deshidrogenación catalítica de butanos - 1 buteno y cis y trans 2 butenos-.
- 3.- Deshidrogenación catalítica del n-butano.
- 4.- Cloración de butenos seguida de deshidrogenación de diclorobutanos resultantes.



- 5.- Tratamiento catalítico del alcohol etílico y de mezclas de alcohol etílico y acetaldehído.
- 6.- Condensación aldólica de acetaldehído seguida de su conversión en butadieno.

F. TERMOPLÁSTICOS

Son polímeros lineales que pueden inyectarse en un molde cuando éste se calienta debido a que se ablandan a temperaturas elevadas. Los termoplásticos deben ser enfriados antes de sacarlos del molde, de lo contrario perderían su forma. No hay polimerización posterior en el proceso de moldeado. Los principales termoplásticos se encuentran clasificados en el siguiente cuadro:

A) CELULÓSICOS	NATURALES	ÁCIDOS NUCLEICOS PROTEÍNAS ALMIDÓN CELULOSA AZÚCARES
	ARTIFICIALES	NITROCELULOSA ACETATO DE CELULOSA ACETATO BUTIRATO DE CELULOSA
B) VINÍLICOS		POLIETILENO POLIESTIRENO POLICLORURO DE VINILO (PVC) TEFLÓN (PTFE)

G. TERMOFIJOS

Son plásticos que tienen el atributo de no ablandarse cuando se calientan porque su estructura tridimensional los mantiene rígidos. Esto significa que no pueden ser moldeados de la misma manera que los polímeros lineales. Para moldear algunos termofijos se comienza con una mezcla que esté sólo parcialmente polimerizada que puede ser deformada bajo presión. Si la mezcla se somete a temperaturas elevadas completa su polimerización a una estructura tridimensional más rígida -como ejemplo está el fenolformaldehído-. Se endurece térmicamente y una vez duro puede retirarse del molde sin esperar a que se enfríe. Los termofijos más comunes se encuentran clasificados en el siguiente cuadro:

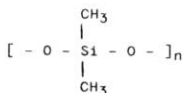
POLÍMEROS	Ebonita (caucho completamente vulcanizado)
TERMOFIJOS O	Resina fenol-formaldehído
TERMOESTABLES	Resina urea-formaldehído
	Resina melamina-formaldehído

Plastificantes: Micromoléculas colocadas entre las macromoléculas de los cauchos y fibras naturales y sintéticas para aumentar su flexibilidad y facilidad de moldeado.

H. POLÍMEROS INORGÁNICOS

Los polímeros inorgánicos son macromoléculas que están constituidas principalmente de cadenas que no contienen átomos de carbono. Se clasifican principalmente en naturales y sintéticos.

- A) Naturales { Asbesto: cadenas dobles de silicato
 $[\text{SiO}_4\text{O}_{11}]^{6-}$
- Fibra de carbono: fibras de grafito obtenidas por extrusión
- B) Artificiales { Fibra de vidrio: vidrio de sílice extraído en forma de fibras delgadas
- Silicones: cadenas de silicio que pueden contener ramificaciones de tipo orgánico, por ejemplo:



I. PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS

Comportamiento eléctrico.

Los plásticos se usan ampliamente para aislamiento eléctrico porque presentan ventajas obvias. Pueden ser ya sea rígidos o flexibles; pueden producirse en forma de película delgada y pueden inclusive ser aplicados como un fluido y polimerizados in situ, por ejemplo, alrededor de un alambre procesado. De importancia primordial es el hecho de que los enlaces predominantemente covalentes de todos los polímeros limitan la conducción eléctrica.

Conducción.

Aunque los polímeros son inherentemente aislantes, sus composiciones pueden ajustarse para permitir cierta conductividad. En los hules especiales ésta se logra mediante la adición de grafito finamente pulverizado, el cual proporciona un medio para el movimiento de los electrones. Así pues, la conductividad no surge del polímero per se, sino que resulta de la inclusión de una segunda fase conductora.

Estabilidad de los polímeros.

Los plásticos se ablandan por deformación viscoelástica. Este ablandamiento no rompe los enlaces covalentes primarios dentro de la molécula. No obstante, bajo condiciones severas, esos enlaces se pueden romper. Por supuesto que cualquier cambio resultante en la estructura afecta las propiedades. El calor excesivo puede degradar al polímero rompiendo los enlaces. Los medio ambientes oxidantes pueden ocasionar cambios químicos. Finalmente, la radiación puede inducir una escisión, y en ciertos casos ramificación y entrecruzamiento.

Degradación.

La degradación más obvia de los plásticos, ocurre al quemar un polímero. Si los radicales laterales y los átomos de hidrógeno de un polímero vinílico literalmente se desprenden por agitación térmica, queda sólo el esqueleto de átomos de carbono. La carbonización se acelera en presencia de aire, debido a que el oxígeno reacciona con los átomos de hidrógeno a lo largo de la cadena polimérica.

Oxidación.

El oxígeno puede tener también otros efectos. Por ejemplo, muchos hules son vulcanizados con únicamente 5-20% de los posibles enlaces de entrecruzamiento enlazados por el azufre. Esto permite al hule permanecer blando y elástico. Durante algún tiempo, el hule puede sufrir un entrecruzamiento posterior con oxígeno. Naturalmente, el hule se vuelve más duro (menos deformable) pero menos elástico.

Escisión.

La radiación con luz ultravioleta en la forma de neutrones, puede romper rápidamente un enlace C-C de un polímero de tipo vinílico. Este proceso, que produce moléculas menores, se llama escisión. Esto, por supuesto, afecta las propiedades tales como la resistencia, viscosidad, etc.

ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES

AUTOEVALUACIÓN No. 10

POLÍMEROS

UNIDAD III

- 1.- Diferenciar claramente entre los métodos de adición y de condensación utilizados para la obtención de los materiales polímeros.
- 2.- Dar las diferentes formas de clasificar a los polímeros, indicando en cada caso un ejemplo característico:
 - i) por su origen
 - ii) por su naturaleza química
 - iii) por su uso
 - iv) por su método de obtención
 - v) por su estructura
 - vi) por sus propiedades térmicas
- 3.- Escribir las reacciones químicas de obtención de los siguientes polímeros:
 - A) Adición:
 - i) Polietileno
 - ii) Poliacrilonitrilo
 - iii) Poli-isopreno
 - iv) Polibutadieno
 - v) Policloropreno
 - vi) BUNA-S
 - B) Condensación:
 - i) Dacrón (poliester)
 - ii) Nylon 6,6 (poliamida)
 - iii) Fenoplasto (resina fenol-formaldehído)
- 4.- Explicar claramente las diferencias entre los materiales termoplásticos y los termofijos.
- 5.- Explicar las estructuras químicas que permitan diferenciar claramente entre el caucho y la gutapercha (cis y trans-isopreno).
- 6.- Explicar con reacciones químicas, el proceso de vulcanización del caucho natural.
- 7.- Describir qué es la ebonita.
- 8.- Explicar las diferencias estructurales entre una fibra, un elastómero, un material termoplástico y un material termofijo.

9.- El poliacrilonitrilo y el nylon 6,6 son dos tipos de polímeros que se obtienen por diferentes métodos; indique en cada caso:

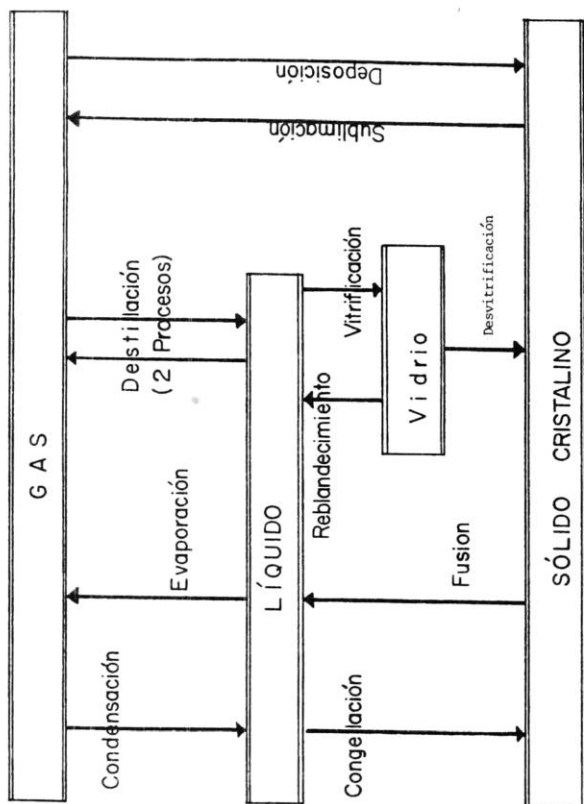
- i) su método de obtención
- ii) la reacción química completa para obtener un trímero
- iii) si corresponde, o no, a un copolímero
- iv) su(s) monómero(s)
- v) su unidad monomérica
- vi) el peso molecular de la unidad monomérica
- vii) el peso molecular del trímero
- viii) el grado de polimerización del trímero

10.- Dé un ejemplo de cada polímero:

	! Natural !	Sintética !
Fibra	!	!
Elastómero	!	!
Polímero inorgánico	!	!

3.3 LÍQUIDOS

- A. INTRODUCCIÓN
- B. ESTADOS DE LA MATERIA
- C. CAMBIOS DE ESTADO
- D. ESTRUCTURA DE LOS LÍQUIDOS
- E. ENLACES E INTERACCIONES
- F. MOLÉCULAS POLARES Y NO POLARES. MOMENTO DIPOLAR
- G. INTERACCIONES MOLECULARES
- H. LÍQUIDOS POLARES Y NO POLARES
- I. PROPIEDADES GENERALES DE LOS LÍQUIDOS
- J. FACTORES QUE AFECTAN EL PUNTO DE EBULLICIÓN DE LOS LÍQUIDOS
- K. CLASIFICACIÓN DE ALGUNOS LÍQUIDOS
- L. CARACTERÍSTICAS COMPARADAS DE SÓLIDOS, LÍQUIDOS Y GASES
- M. AUTOEVALUACIÓN



A. INTRODUCCIÓN

Aunque las fases sólidas son de primera importancia como materiales de ingeniería, los líquidos, y aún los gases, no lo son mucho menos, ya sea por sus características propias, o por su intervención en algunos procesos de obtención de materiales sólidos con propiedades especiales; lo que justifica su inclusión en este curso.

B. ESTADOS DE LA MATERIA

El estado líquido es uno de los estados de agregación de la materia, es decir, una de las formas de existencia de los conjuntos muy numerosos de moléculas (ver fig. 3.3.1). Las fuerzas de atracción entre las moléculas de un líquido son lo suficientemente fuertes para mantener una interacción entre ellas y no dejarlas aisladas y libres como en el caso de los gases; pero no son tan fuertes como para mantenerlas en una posición fija y de máxima interacción como en el caso de los sólidos. Por estas razones, los líquidos exhiben características especiales que los colocan entre el estado gaseoso completamente caótico y el estado sólido perfectamente empaquetado y bien ordenado; por lo que también se han definido éstos como un estado intermedio entre los dos estados extremos de la materia.

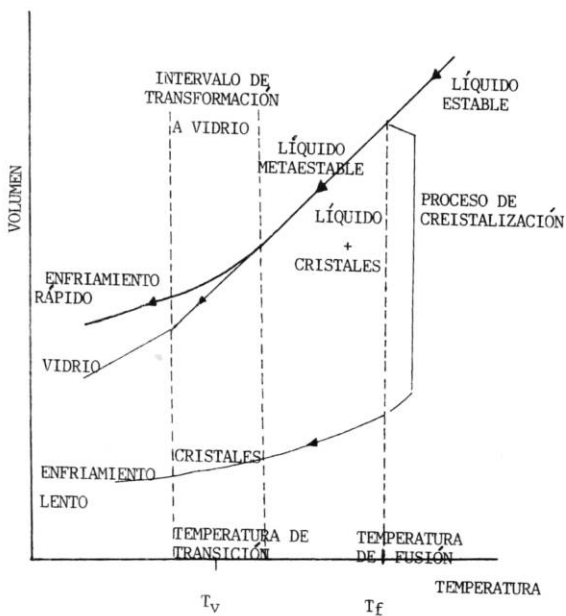
La disposición de las moléculas (o iones) en cada estado resulta de la competencia entre las fuerzas térmicas, que tienden a desordenar a las moléculas, y las fuerzas de cohesión, que tienden a ordenarlas. En los líquidos las fuerzas de cohesión son moderadas y no muy diferentes en magnitud a las térmicas; a consecuencia de esto, su estructura es, hasta cierto punto, ordenada y sus moléculas poseen movimiento de translación, donde la trayectoria libre media (distancia entre colisiones) es aproximadamente igual al diámetro molecular.

Otra diferencia fundamental entre los estados sólido, líquido y gaseoso, es la distancia que existe entre las partículas que los componen. Los sólidos se caracterizan por poseer el máximo empaquetamiento, por lo que son incompresibles, es decir, no es posible acercar más a sus partículas. Las moléculas en un gas son tan independientes, que se alejan tanto como el volumen del recipiente que los contiene se los permite. Por otro lado, en los líquidos sí existe una interacción entre las moléculas, lo que conduce a que se encuentren muy cercanas entre sí, dejando muy poco espacio libre, por lo que se ha visto que los líquidos son virtualmente incompresibles.

C. CAMBIOS DE ESTADO

El carácter de una fase (sólido, líquido o gas) depende directamente de cómo se encuentran distribuidas en ella los átomos que la constituyen. La figura 3.3.2 muestra más claramente cómo es esta distribución, basándose en la variación de la energía de cohesión entre partículas, en los tres estados de la materia, al graficar la temperatura con respecto al tiempo; en esta gráfica se observan los siguientes estadios:

FIG. 3.3.2 CAMBIOS DE ESTADO DE LA MATERIA



- i) Al aumentar la temperatura de t_0 a t_1 , se está proporcionando energía a las moléculas que incrementa el movimiento entre ellas, destruyendo la disposición geométrica del sólido y alejándolas unas de otras.
- ii) De t_1 a t_2 se observa que la temperatura no se eleva, pues toda la energía suministrada la utilizan las moléculas para cambiar del estado sólido al líquido. Esta es la temperatura llamada punto de fusión del material.
- iii) De t_2 a t_3 la temperatura comienza nuevamente a elevarse, las moléculas aceleran su movimiento y como consecuencia, la distancia entre ellas también aumenta. En esta zona, el volumen se incrementa proporcionalmente al calentamiento.
- iv) De t_3 a t_4 la temperatura nuevamente se mantiene constante pues la energía suministrada ahora se utiliza para el cambio de fase del estado líquido al gaseoso. Esta es la temperatura denominada punto de ebullición del líquido.
- v) De t_4 a t_x la temperatura vuelve a incrementarse y con ello la energía cinética y la distancia entre las moléculas.

D. "ESTRUCTURA" DE LOS LÍQUIDOS

A temperaturas muy cercanas al punto de fusión de un material se observa que el líquido formado posee una estructura "casi cristalina", es decir, las partículas tienen un número de coordinación casi igual que en el estado sólido, pudiéndose hablar de un cierto orden cercano. Alejándose hacia las capas vecinas de átomos o moléculas dispuestos después de la primera capa, se van presentando variaciones en el ordenamiento, aumentando el desorden a medida que se alejan, de tal manera que a una distancia grande ya no se puede observar un ordenamiento repetitivo, sino que existe un desorden evidente. Se puede concluir entonces, que el estado líquido es un cristal deformado en el cual se ha perdido el orden lejano y el número de coordinación específico.

En el estado líquido existe un orden determinado que es mayor cuanto más se acerca su temperatura al punto de fusión y que va desapareciendo gradualmente conforme la temperatura se acerca al punto de ebullición, por lo que su estructura se va pareciendo cada vez más a la del estado gaseoso, con sus partículas libres, independientes, y con movimiento caótico.

E. ENLACES E INTERACCIONES

Teóricamente, la mayoría de las sustancias pueden existir en cualquiera de los 3 estados de la materia, o en variados sistemas de equilibrio entre sus fases ajustándoles tan sólo su temperatura y/o presión requeridas en cada caso; sólo que muchas de ellas necesitan condiciones tan extremas, que muy difícilmente se pueden alcanzar.

A temperatura ambiente es posibles observar infinidad de sólidos, muchos líquidos y aún gases, lo que conduce

necesariamente a revisar las fuerzas de cohesión que mantienen unidas o aglomeradas a sus partículas.

Las sustancias con enlaces covalentes, iónicos, mixtos y casi todos los metales, son sólidos a temperatura ambiente, ya que estos tipos de enlaces son muy fuertes y para romperlos se necesita gran cantidad de energía, es decir, que para obtener los correspondientes líquidos, se necesitan calentar a muy altas temperaturas.

Una característica importante en este tipo de sustancia es que todos y cada uno de los átomos que las constituyen se encuentran enlazados con el mismo tipo de enlace (mixto, covalente, iónico o metálico) tanto a corto como a largo alcance, de tal manera que resulta imposible indicar el inicio y el final de una molécula; lo que conduce a considerar todo el conjunto como una sola molécula, representada químicamente con la mínima relación de sus átomos. Así por ejemplo se habla del cuarzo (SiO_2), diamante (C), cloruro de sodio (NaCl) y hierro (Fe), caracterizados por enlazar a todos y cada uno de sus átomos con enlaces primarios fuertes.

Pero existen otro tipo de sustancias que aunque también presentan los enlaces covalentes fuertes, son líquidos o gases a temperatura ambiente, lo que indica que deben poseer también enlaces de tan baja energía que sus puntos de fusión, y aún de ebullición sean más bajos que la temperatura ambiente.

Estas sustancias se caracterizan por presentar moléculas bien definidas, es decir, que se puede indicar el principio y el fin de cada una de ellas; en general, son moléculas pequeñas y de relativo bajo peso molecular. Cada molécula está constituida por átomos enlazados por fuertes enlaces covalentes, lo que indica que se requiere gran energía para romper la molécula; pero por no poseer electrones libres, disponibles para enlazar fuertemente a otras moléculas, la atracción entre ellas resulta relativamente pobre y por lo tanto, muy fácil de romper.

Al someter a calentamiento una sustancia sólida de este tipo, se requiere de tan poca energía para separar una molécula de otras, que su punto de fusión se alcanza muy por debajo de la temperatura ambiente; y algo semejante sucede con la separación total de las moléculas para llegar al estado gaseoso, es decir, el punto de ebullición. La separación total de cada uno de los átomos no interesa aquí, puesto que no es un cambio de estado, sino la destrucción total de ese material.

En resumen, estas sustancias "covalentes" se caracterizan por poseer ENLACES en forma intramolecular (enlaces fuertes covalentes) dentro de la molécula, e INTERACCIONES (atracciones débiles) entre moléculas (intermoleculares).

F. MOLECULAS POLARES Y NO POLARES. MOMENTO DIPOLAR

El enlace covalente intramolecular descrito puede ser polar o no polar, dependiendo de la diferencia en electronegatividad existente entre los átomos que constituyen cada enlace; y una molécula puede resultar polar o no polar, dependiendo de la distribución simétrica o no, de los átomos que la integran.

Por ejemplo en una molécula diatómica homonuclear (ver fig. 3.3.3), como la del hidrógeno (H_2), se puede considerar que la distribución de carga electrónica en cualquier instante dado es simétrica alrededor de los dos núcleos. Ambos núcleos tienen la misma carga positiva y por lo tanto, en promedio atraerán a los electrones por igual.

No obstante, si se considera el caso de una molécula diatómica heteronuclear (ver fig. 3.3.4), por ejemplo el fluoruro de hidrógeno (HF), se encontrará una situación muy distinta. El flúor (F), debido a su mayor carga nuclear efectiva, tenderá a atraer a los electrones de enlace en mayor grado que el átomo de hidrógeno. Esto da como resultado una distribución desigual de la carga electrónica alrededor del enlace H-F, en el que se puede considerar que el átomo de flúor se carga negativamente con relación al de hidrógeno. Esto produce una polarización de carga alrededor del enlace, debido a que los dos átomos, en este caso, comparten los electrones de una manera desigual.

El término electronegatividad se refiere, precisamente, a esa tendencia que un átomo tiene por atraer los electrones de enlace en un enlace químico. En el caso de la molécula de H_2 , los dos átomos tienen la misma electronegatividad, y ello implica que cada átomo es igualmente capaz de atraer el par electrónico en el enlace H-H, por lo que el par se compartirá en forma equitativa y pasará, en promedio, un 50% de su tiempo en la proximidad de cada núcleo, lo que equivale a tener un electrón todo el tiempo. El electrón promediado neutralizará completamente la carga positiva de cada núcleo, y cada átomo en el H_2 posee una carga neta de cero.

En el caso del HF, las electronegatividades del H y del F son diferentes, por lo cual el par de electrones de enlace pasará la mayor parte de su tiempo alrededor del elemento más electronegativo (en este caso, el F), y esto significa que el átomo de flúor adquiere una ligera carga negativa δ^- y el átomo de H, una carga igual en magnitud pero de signo positivo (δ^+). Estas cargas positivas y negativas iguales y separadas por la distancia internuclear conocida del HF, forman lo que se llama un DIPOLO PERMANENTE (ver fig. 3.3.5), y el tipo de enlace en la molécula de HF es llamado COVALENTE POLAR. Los enlaces covalentes entre átomos diferentes son de este tipo.

Un DIPOLO está constituido por dos cargas, iguales y opuestas, de magnitud δ , separadas por una distancia l , y cuantitativamente está definido por su MOMENTO DIPOLAR (μ), como:

$$\mu = \delta \times l$$

$$\mu = \text{uee.cm} = \text{Debye (D); } 1 \text{ Debye} = 10^{-18} \text{ uee.cm}$$

MOLÉCULA DIATÓMICA HOMONUCLEAR

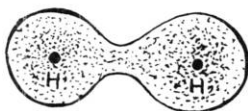


FIG. 3.3.3

DISTRIBUCIÓN SIMÉTRICA DE LA NUBE DE CARGA ELECTRÓNICA
EN LA MOLÉCULA DE HIDRÓGENO H_2

MOLÉCULA DIATÓMICA HETERONUCLEAR

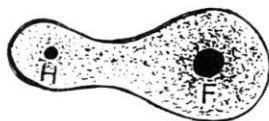


FIG. 3.3.4

DISTRIBUCIÓN ASIMÉTRICA DE LA NUBE DE CARGA ELECTRÓNICA
EN LA MOLÉCULA DE FLUORURO DE HIDRÓGENO HF

Por lo tanto, se puede definir una MOLECULA POLAR, como aquella que presenta un momento dipolar neto, μ , diferente de cero. De esto se puede deducir que sus fuerzas intramoleculares son debidas a enlaces covalentes polares, y que posee una geometría tal que resulta una distribución asimétrica de la carga electrónica.

En general, la presencia de un momento dipolar permanente en una molécula indica una distribución desigual de carga alrededor de uno o más enlaces de dicha molécula, lo cual se debe a que los átomos que forman la unión, comparten los electrones de enlace de una manera desigual. Este es el caso de moléculas heteroatómicas asimétricas como las del agua (H_2O), amoníaco (NH_3) y cloroformo ($CHCl_3$).

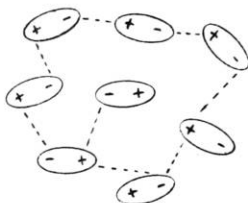
Como ya se explicó antes, las moléculas así descritas, ya sean polares o no polares, no poseen electrones libres disponibles para utilizar en enlaces con otras moléculas; pero a pesar de ello se observan atracciones entre moléculas lo suficientemente significativas como para limitar el volumen que ocupa el líquido. Estas interacciones intermoleculares se han clasificado en cuatro grandes grupos.



FIG. 3.3.5

F. INTERACCIONES MOLECULARES

- 1.- Dipolo permanente - dipolo permanente. Se forma cuando dos moléculas polares se acercan una a la otra, por lo que tienden a alinarse en tal forma que el extremo positivo de un dipolo molecular está dirigido hacia el extremo negativo de otra molécula. Cuando esto ocurre, hay una atracción electrostática entre los dos dipolos (ver fig. 3.3.6).

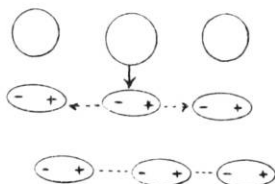


- 2.- Dipolo permanente - dipolo inducido. Esto se lleva a cabo cuando una molécula polar se acerca a una molécula no polar. Entonces, se dice que la molécula polar induce un dipolo en la molécula no polar, y se verifica una atracción de carácter electrostático entre ambas, pero de una magnitud inferior a la del dipolo permanente - dipolo permanente (ver fig. 3.3.7).



- 3.- Dipolo inducido - dipolo inducido. En el caso de moléculas cuyo momento dipolar es cero ($\mu = 0$), como el metano, CH_4 , la principal interacción intermolecular resulta de la polarización instantánea de las moléculas, debido a las oscilaciones de la nube electrónica alrededor del núcleo atómico. Cuando por un instante se distribuye la nube electrónica más de un lado de la molécula que del otro, se establece un pequeño momento eléctrico, el que a su vez produce un momento similar en otra molécula adyacente y se origina una pequeña fuerza de atracción denominada fuerza de dispersión de London. El dipolo instantáneo así formado, induce a la polarización de más moléculas adyacentes, y este efecto provoca la formación de fuerzas de atracción, que en conjunto se denominan "fuerzas de Van der Waals". A mayor número de electrones por molécula, más difusa y

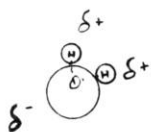
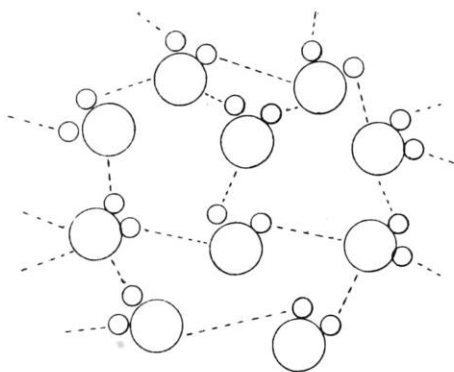
polarizable es la nube electrónica, y por lo tanto, la fuerza de Van der Waals aumentará conforme el número de electrones aumenta en la molécula (ver fig. 3.3.8).



El radio de Van der Waals es la distancia a la cual la fuerza atractiva es máxima. Cuando dos moléculas se aproximan a distancias más cortas que el radio de Van der Waals se desarrollan fuerzas repulsivas; y cuando la distancia es superior, las fuerzas atractivas disminuyen.

4.- Puente de hidrógeno.

Cuando el hidrógeno está enlazado de manera covalente a un elemento más electronegativo como el flúor, el oxígeno o el nitrógeno, se produce una atracción dipolo permanente - dipolo permanente que es específicamente poderosa. En estos casos, se forman moléculas muy polares en las que el átomo sumamente pequeño de hidrógeno conduce una carga positiva importante. Ya que el extremo positivo de este dipolo puede aproximarse al extremo negativo de un dipolo vecino, la fuerza de atracción entre los dos es muy grande. A esta clase especial de interacción molecular se le llama PUENTE DE HIDRÓGENO, y su intensidad es alrededor del 10% del valor de un enlace covalente ordinario (ver fig. 3.3.9).



MOLÉCULA POLAR
DE AGUA

FIG. 3.3.9

PUENTES DE HIDRÓGENO ENTRE MOLÉCULAS DE AGUA

MOLÉCULAS POLARES

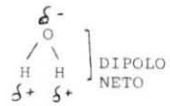
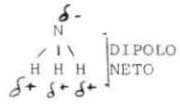
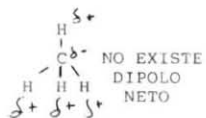
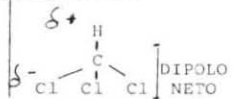
MOLÉCULA	MOMENTO DIPOLAR	POLARIDAD	GEOMETRÍA MOLECULAR
H_2O	1.85	POLAR	
NH_3	1.5	polar	
CH_4	0.0	NO POLAR	
$CHCl_3$		POLAR	

FIG. 3.3.10

LA PRESENCIA DE ENLACES COVALENTES POLARES EN UNA GEOMETRÍA QUE IMPLICA LA COMPARTICIÓN DE ELECTRONES DE UNA MANERA DESIGUAL, LE CONFIEREN UN CARÁCTER POLAR A DICHA MOLÉCULA.

H. LÍQUIDOS POLARES Y NO POLARES

Los líquidos se han clasificado, en base a su polaridad, en polares y no polares, de acuerdo a las características que presentan sus moléculas; como ya se explicó, las diferencias de electronegatividad entre los átomos de una molécula diatómica permiten concluir el grado de polaridad de ésta. Sin embargo, cuando la molécula posee 3 o más átomos, se deben tomar en cuenta:

- i) la geometría de la molécula
- ii) las polaridades de todos los enlaces
- iii) la disposición de pares de electrones libres

Por ejemplo, si se comparan 4 moléculas poliatómicas (ver fig. 3.3.10) que representan al metano (CH_4), amoníaco (NH_3), agua (H_2O) y al dióxido de carbono (CO_2) se destacan las siguientes características:

- i) El átomo más electronegativo se encuentra en el centro de cada molécula.
 - ii) El extremo negativo de cada dipolo de enlace apunta hacia el átomo central.
- a) Metano (CH_4)

En esta molécula la disposición tetraédrica de los 4 enlaces C-H, que son dipolares, produce una molécula que no es polar, ya que el centro de carga positiva de la molécula (obtenido al considerar los 4 enlaces) cae en el centro del átomo de C, que es el centro de carga negativa de la molécula, por lo que el CH_4 no tiene momento dipolar ($\mu=0$).

b) La molécula de NH_3 tiene la forma de una pirámide trigonal (ver fig. 3.3.11) con tres enlaces dipolares N-H y un par de electrones libres del N, distribuidos de forma tal, que el par de electrones se encuentra dirigido hacia la cúspide de la pirámide (extremo negativo) y los tres enlaces N-H formando la base (extremo positivo). El resultado es que los centros de carga positiva y negativa de esta molécula no coinciden y dejan un momento dipolar diferente de cero ($\mu \neq 0$) por lo que la molécula es polar.

c) La molécula de H_2O es angular (ver fig. 3.3.11) y posee 2 pares de electrones libres, además de sus dos enlaces dipolares O-H. En este caso, los enlaces polares y los pares de electrones libres forman un dipolo que presenta el extremo negativo dirigido hacia el átomo de oxígeno, y el positivo hacia un punto medio entre los átomos de hidrógeno, dando una molécula muy polar ($\mu \neq 0$).

d) La molécula de CO_2 es lineal, y a pesar de que posee dos enlaces dipolares C-O, estos se cancelan porque apuntan en sentido contrario, logrando que el centro de cargas negativas y positivas coincidan, dando una molécula no polar ($\mu=0$).

La tabla No. 1 describe la fórmula de la molécula y la polaridad resultante de varias moléculas poliatómicas, la tabla

FÓRMULA	FÓRMA DE LA MOLECULA	MOMENTO DIPOLAR (debyes)
CO ₂	lineal	0
CS ₂	lineal	0
CO	lineal	0.12
HI	lineal	0.38
HBr	lineal	0.78
HCl	lineal	1.03
CsF	lineal	7.8
CsCl	lineal	10.5
NF ₃	piramidal	0.24
NH ₃	piramidal	1.49
SO ₂	angular	1.6
H ₂ O	angular	1.84
CH ₄	tetrahedrica	0
CCl ₄	tetrahedrica	0
CHCl ₃	tetrahedrica	1.1

TABLA 3.3.1

TABLA 3.3.2

MOMENTO DIPOLAR DE VARIAS MOLÉCULAS
(En unidades Debye)

MOLÉCULAS INORGÁNICAS	u	MOLÉCULAS ORGÁNICAS	u
$H_2, Cl_2, Br_2, I_2, N_2$	0	$CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2$	0
CO_2, CS_2	0	CCl_4, CBr_4	0
HCl	1.03	C_6H_6	0
HBr	0.78	CH_3Cl	1.86
HI	0.38	CH_3Br	1.80
H_2O	1.84	C_2H_5Br	2.03
HCN	2.93	CH_3OH	1.70
NH_3	1.46	CH_3NH_2	1.24
SO_2	1.63	CH_3COOH	1.74
N_2O	0.17	p-diclorobenceno	0
CO	0.12	m-diclorobenceno	1.72
PH_3	0.55	o-diclorobenceno	2.50
PCl_3	0.78	p-cloronitrobenceno	2.83
$AsCl_3$	1.59	m-cloronitrobenceno	3.73
$AgClO_4$	4.7	o-cloronitrobenceno	4.64

No. 2 enlista los valores de μ para moléculas cuya forma no fue posible describir.

I. PROPIEDADES GENERALES DE LOS LÍQUIDOS

1.- Forma y volumen.

Ya que en los líquidos las fuerzas de atracción son lo suficientemente intensas para limitar a las moléculas en su movimiento dentro de un volumen definido, pero no tanto como para lograr que guarden una posición precisa dentro del líquido (que los deja en libertad para fluir), éstos se caracterizan por presentar un volumen definido; pero por su capacidad para fluir, su forma depende del contorno del recipiente que los contiene.

2.- Compresión y expansión.

En un líquido, las fuerzas de atracción son lo suficientemente fuertes que mantienen muy unidas a las moléculas, de tal manera que existe muy poco espacio entre ellas; por lo tanto, los líquidos son prácticamente incompresibles. De igual manera, el calentamiento sólo aumenta el movimiento molecular y sólo un poco la distancia intermolecular, ya que se oponen las fuerzas de atracción, por lo que los líquidos se expanden poco, a diferencia de los gases.

Para ilustrar mejor las propiedades descritas, se puede calcular la distancia intermolecular de una sustancia en los estados sólido, líquido y gaseoso que permitir comparar los espacios libres intermoleculares en cada caso.

Cálculo de los volúmenes molares y las distancias intermoleculares entre partículas en los 3 estados de la materia:

La forma molecular del nitrógeno es N_2 y su peso molecular es 28 g/mol. Por debajo de $-210^\circ C$ es líquido con densidad de 0.81 g/cm^3 ; y a $0^\circ C$ y 1 atm de presión se encuentra en estado gaseoso. Calcular para esta sustancia, en los tres estados:

- el volumen molar
- la distancia intermolecular
- El volumen molar

El volumen molar es el volumen ocupado por una mol de sustancia:

por la ecuación general de la ley de los gases ideales:

$$P V = n R T$$

donde: P = presión
 V = volumen
 n = número de moles
 R = constante de proporcionalidad (0.82 atm/gmol)
 T = temperatura del gas ($^{\circ}K$)

Según esta ecuación una mol de cualquier gas que se encuentra a 0 °C y 1 atm de presión (temperatura y presión normales) ocupa un volumen de 22.4 litros.

$$V = \frac{n R T}{P} = \frac{(1) (0.82) (273)}{(1)}$$

$$V = 22.4 \text{ l en fase gaseosa}$$

para las fases líquida y sólida debe tomarse en cuenta que:

$$\delta = \frac{m}{V} \implies V = \frac{m}{\delta}$$

donde: δ = densidad

m = masa

V = volumen

en este caso:

$$m = R M n = (28\text{g/mol})(1 \text{ mol}) = 28 \text{ g}$$

fase líquida:

$$V = \frac{m}{\delta} = \frac{28}{0.81} \implies V = 34.56 \text{ ml} = 34.56 \text{ cm}^3 \quad \text{en fase líquida}$$

fase sólida:

$$V = \frac{m}{\delta} = \frac{28}{1.03} \implies V = 27.18 \text{ ml} = 27.18 \text{ cm}^3 \quad \text{en fase gaseosa}$$

b) Distancia intermolecular:

Suponer que el volumen ocupado por la sustancia es un cubo:

$$\text{entonces: } V = 13$$

Una mol de cualquier sustancia contiene 6.023×10^{23} moléculas. Entonces el volumen ocupado por una molécula (contando el espacio que deja) puede expresarse como:

$$V_m = \frac{V}{6.023 \times 10^{23}} \quad V_m = 1\text{m}^3 \implies 1\text{m} =$$

i) fase gaseosa

$$V_m = \frac{22.4}{6.023 \times 10^{23}} = 3.719 \times 10^{-23} \text{ dm}^3$$

$$l_m = \sqrt[3]{3.719 \times 10^{-23}} = 3.337 \times 10^{-8} \text{ dm}$$

$$l_m = 33.37 \text{ Å}^\circ$$

ii) fase sólida

$$V_m = \frac{27.18}{6.023 \times 10^{23}} = 4.513 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$l_m = \sqrt[3]{4.513 \times 10^{-23}} = 3.56 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$l_m = 3.56 \text{ Å}^\circ$$

iii) fase líquida

$$V_m = \frac{34.56}{6.023 \times 10^{23}} = 5.739 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$l_m = \sqrt[3]{5.739 \times 10^{-23}} = 3.85 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$l_m = 3.85 \text{ Å}^\circ$$

La distancia intermolecular es casi la misma en los estados sólido y líquido y unas diez veces menor que en los gases.

3.- Difusión.

Debido a su capacidad de movimiento, cuando las moléculas de dos líquidos se mezclan, éstos tienen la capacidad de difundirse unas entre otras; aunque su velocidad de difusión es mucho menor que si estuvieran en el estado gaseoso debido al gran número de choques que sufren las moléculas al tratar de difundirse en el líquido.

4.- Viscosidad.

La viscosidad es la medida de las fuerzas que se oponen al movimiento o flujo de un material, que se produce cuando se ejerce algún esfuerzo sobre él. En los sólidos, las fuerzas que se oponen al movimiento son muy grandes; pero en los gases y líquidos son mucho menores. Este flujo se puede explicar mejor si se imagina que las moléculas se mueven en una dirección y el movimiento de los huecos o volúmenes libres es en dirección opuesta. En este caso, a mayor espacio libre mayor movimiento (menor viscosidad) por lo que los gases presentan menores valores de viscosidad que los líquidos.

Por otro lado si se toma en cuenta la temperatura, se observa que la viscosidad disminuye conforme se aumenta la temperatura de los sólidos y líquidos; pero aumenta en el caso de los gases; esto último se debe al aumento de desorden en las moléculas gaseosas al incrementarse la temperatura.

Una forma de determinar la viscosidad de un líquido es midiendo el tiempo que le toma a una determinada cantidad del líquido para pasar a través de un tubo de diámetro pequeño a una presión dada; como la resistencia a fluir se debe a la atracción entre las moléculas, la viscosidad observada da una estimación sencilla de estas atracciones.

5.- Tensión superficial.

En los líquidos, cada molécula se desplaza siempre bajo la influencia de sus vecinas. Una molécula en el centro de un líquido es igualmente atraída en todas direcciones por las moléculas vecinas; pero las que se encuentran en la superficie sólo son atraídas hacia el interior, y como resultado de esto la superficie del líquido tiende a reducirse. Este comportamiento explica la forma esférica de las gotas de un líquido.

La tensión superficial es una medida de esta fuerza hacia el interior que actúa sobre la superficie de un líquido, es decir, la fuerza que se debe vencer y superar para ampliar el área superficial del líquido en cuestión.

La tensión superficial de un líquido disminuye con el aumento de temperatura, debido a que a mayor temperatura, el movimiento molecular se incrementa, disminuyendo la efectividad de las fuerzas de atracción intermolecular (ver fig. 3.3.11).

6.- Evaporación.

La energía cinética de una molécula determinada de un líquido está continuamente cambiando a medida que choca con otras moléculas en el seno del líquido. En un momento dado se tendrá una distribución de moléculas con altas y bajas energías, de tal manera que habrá moléculas con la energía suficientemente alta para superar las fuerzas de atracción de las moléculas vecinas y escapar de la fase gaseosa si se encuentran cerca de la superficie y se mueven en la dirección adecuada. Al escapar utilizan parte de su energía para vencer las fuerzas de atracción, lo que produce un abatimiento en la energía promedio de las moléculas que permanecen en el seno del líquido. Puesto que la temperatura de un líquido es directamente proporcional a la energía cinética promedio de sus moléculas, se observará una disminución de la temperatura de un líquido, a medida que éste se evapora. Este fenómeno explica porqué se siente frío al salir de una alberca o de tomar un baño, y cómo la evaporación del sudor es el mecanismo del control de la temperatura corporal.

7.- Presión de vapor.

Cuando se evapora un líquido en un recipiente abierto disminuirá gradualmente de volumen a medida que las moléculas se escapan a la atmósfera, hasta que todo el líquido haya desaparecido; pero si la evaporación se efectúa en un recipiente cerrado, las moléculas de vapor no desaparecerán de la vecindad del líquido. En este caso, el volumen del líquido empieza a disminuir hasta que se mantiene constante; y de manera semejante sucede con la presión arriba del líquido que empieza a aumentar hasta que llega a un valor constante. Esto se debe a que se llega a un equilibrio entre moléculas que se escapan del seno del líquido y moléculas de vapor que regresan a él. A esta condición de equilibrio en la que las velocidades de evaporación y de condensación se igualan (no se detienen) produce una presión constante sobre el seno del líquido que se denomina **presión de vapor**.

La presión de vapor de un líquido aumenta al aumentar la temperatura; además, la presión de vapor de un líquido que posee fuerzas de atracción intermoleculares elevadas, será menor que la presión de vapor de otro líquido con fuerzas de atracción menores. Por ejemplo a 20 °C, las presiones de vapor del agua, del alcohol etílico y del éter dietílico son 0.023, 0.058 y 0.582 atmósferas respectivamente.

8.- Punto de ebullición.

La temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido iguala a la presión externa se denomina **punto de ebullición** del líquido. A esta temperatura, la presión de vapor es lo suficientemente alta para causar la vaporización en varios puntos dentro del interior del líquido, por lo que se observa la formación de burbujas y turbulencia en varios puntos del líquido.

Al formarse una burbuja, las moléculas que se encuentran a su alrededor son empujadas hacia los lados, lo que, en suma, hace que el nivel del líquido se eleve.

Siempre que se estén formando las burbujas dentro del líquido, es decir, mientras esté hirviendo, la presión del vapor del líquido es igual a la presión atmosférica. Ya que la presión de vapor permanece constante, la temperatura del líquido en ebullición también permanece constante. Si la velocidad de suministro del calor se elevara, la formación de burbujas aumentaría, pero la temperatura del líquido permanecería constante.

J. FACTORES QUE EFECTAN EL PUNTO DE EBULLICIÓN

a) Presión.

Ya que la temperatura de ebullición de un líquido depende de la presión externa, se ha hecho necesario definir el **punto de ebullición normal** de un líquido a la presión atmosférica de 1 atmósfera (760 torr) y ésta variará directamente con el cambio de presión.

Por ejemplo, cuando se cocinan los alimentos en una olla de presión, al hacer hervir el agua a una mayor temperatura, logrará cocer los alimentos en un tiempo menor.

b) Fuerzas intermoleculares. Polaridad de las moléculas.

Ya que el punto de ebullición de un líquido define el momento en que las moléculas vencen las fuerzas de atracción intermoleculares para aislarse y escapar a la fase gaseosa, la temperatura de ebullición es una propiedad que permite estimar el valor de dichas fuerzas intermoleculares.

En general, los líquidos cuyas fuerzas de atracción son relativamente altas tienen puntos de ebullición elevados, en tanto que los líquidos que poseen fuerzas de atracción débiles, hierven a temperaturas más bien bajas. En la tabla No. 3 y la fig. 3.3.12 se puede observar claramente como las sustancias polares presentan puntos de ebullición más elevados que sustancias no polares de peso molecular semejante.

c) Peso molecular.

El aumento en el peso molecular, para una familia de sustancias, involucra un aumento en el punto de ebullición. En el caso de los hidrocarburos saturados (alcanos) que son sustancias no polares, esto se puede apreciar claramente en la tabla No. 4 y también en la tabla No. 5 donde se detallan las diversas fracciones del petróleo tanto sólidas, líquidas como gaseosas.

d) Longitud de la molécula.

A medida que el tamaño de las moléculas aumenta (el radio de Van der Waals) aumentan también las fuerzas de atracción intermoleculares o de London, lo que se traduce en un aumento progresivo del punto de ebullición correspondiente. La fig. 3.3.13 muestra esta tendencia entre los alcoholes isoméricos primarios, secundarios y terciarios de 5 átomos de carbono.

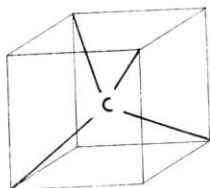
e) Presencia de puentes de hidrógeno.

El aumento en el punto de ebullición al elevarse el peso molecular se observa claramente en los compuestos de hidrógeno de los elementos del grupo IV de la tabla periódica (C, Si, Ge, Sn) en la figura 3.3.14; pero al observar los correspondientes compuestos hidrogenados de los grupos V (N, P, As, Sb), VI (O, S, Se, Te) y VII (F, Cl, Br, I) se notan excepciones en los primeros miembros de estos grupos, específicamente NH_3 , H_2O y HF .

Esto se explica en base a la alta electronegatividad que presenta el primer elemento de cada uno de estos 3 grupos, frente al resto de elementos correspondiente. Como se vió anteriormente, la formación de puentes de hidrógeno ocasiona un aumento considerable en la fuerzas atractivas intermoleculares de estas sustancias y por consiguiente, un gran aumento en sus respectivos puntos de ebullición.

TABLA 3.3.3
PUNTOS DE FUSIÓN DE ALGUNOS
HIDROCARBUROS SATURADOS (ALCANOS NORMALES)

NOMBRE	PUNTO DE FUSIÓN	PUNTO DE EBULLICIÓN
METANO	-183	-162
ETANO	-172	-88.5
PROPANO	-187	-42
n-BUTANO	-138	0
n-PENTANO	-130	36
n-HEXANO	-95	69
n-DECANO	-30	174
n-TRIDECANO	6	234
n-HEXADECANO	18	280



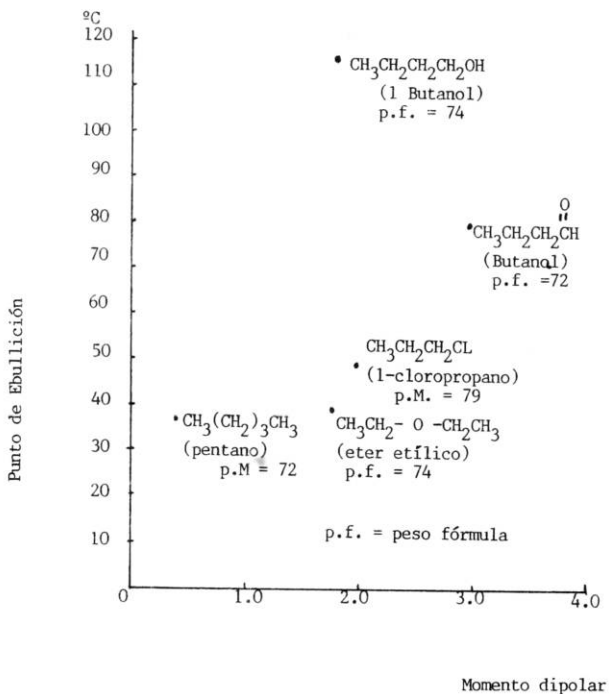


Fig. 3.3.12 Variación del punto de ebullición en función del momento dipolar, cuando los pesos fórmula son aproximadamente los mismos.

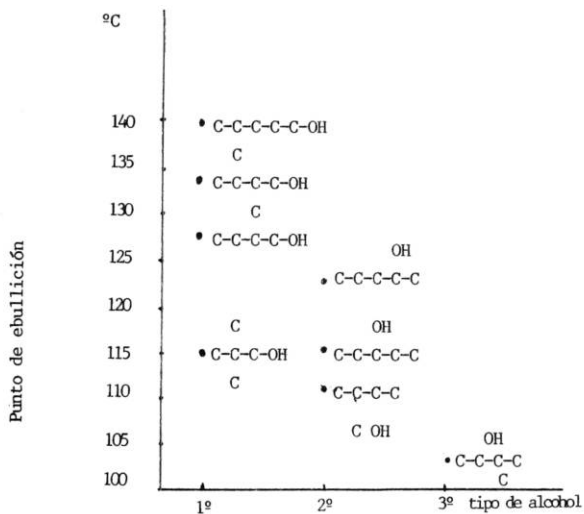


Fig. 3.3.13. Puntos de ebullición de alcoholes isoméricos de cinco carbonos.

TABLA 3.3.5
 PRINCIPALES FRACCIONES EN LA DESTILACIÓN DEL PETRÓLEO

FRACCIÓN	N° DE ÁTOMOS DE CARBONO	INTERVALO DE EBULLICIÓN °C	APLICACIONES Y USOS
GAS	C ₁ -C ₅	-16.5 - 30	Combustibles gaseosos
ÉTER DE PETRÓLEO O LIGROÍNA	C ₅ -C ₇	30 - 90	Disolventes lavado en seco
NAFTAS LIGERAS	C ₇ -	90 - 110	Disolventes pinturas, barnice
CASOLINA	C ₅ -C ₁₂	30 - 200	Combustibles para motores
QUEROSENO	C ₁₂ -C ₁₆	175 - 275	Combustibles para calefactores
ACEITES (volátiles combustibles y pesados)	C ₁₅ -C ₁₈	275 - 400	Combustibles para hornos, calefactores y motores diesel.
ACEITES LUBRICANTES Y VASELINAS	C ₁₆ -C ₃₀	350	Lubricación
CERAS DE PARAFINA	C ₁₈ -C ₃₂	27 - 69 °F	Velas, bujías, cerillas e impermeabilizantes
PETROLATO	C ₃₂ -C ₄₃	71 - 84	Lubrificantes y cosméticos
BETÚN, ALQUITRÁN Y ASFALTOS	C ₄₃	Residuo	Asfaltos, recubrimientos y adhesivos
COQUES DE PETRÓLEO		Residuo de la destilación a sequedad	Electrodos de carbón

F > O > N, entonces los puntos de ebullición deberían ser HF > H₂O > NH₃; la misma secuencia se refuerza por el orden en valores de peso molecular; pero la realidad señala que el punto de ebullición es más alto para H₂O y mucho más bajo para HF y NH₃. Lo anterior se debe a que cada molécula de H₂O es capaz de formar 4 enlaces por puente de hidrógeno, aprovechando sus 2 hidrógenos y los 2 pares de electrones de los 2 oxígenos, mientras que el F, aunque es más electronegativo que el oxígeno, sólo puede formar un puente de hidrógeno por cada molécula de HF (ver fig. 3.3.14 y la tabla No. 6).

FIG. 3.3.14

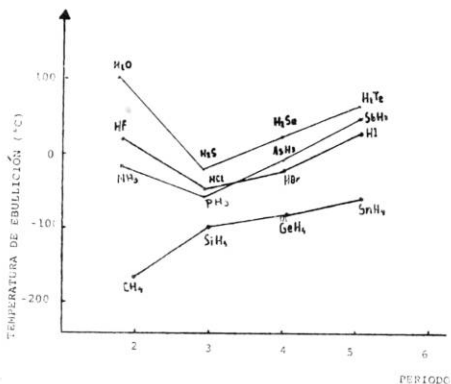


TABLA 3.3.7

CLASIFICACIÓN Y USO DE ALGUNOS LÍQUIDO
SEGÚN EL TIPO DE ENLACES QUE POSEEN

TIPO DE SUBSTANCIA	EJEMPLOS	USOS
MONOATÓMICOS	HELIO, ARGÓN	CRIOGÉNICOS
MOLECULARES NO POLARES	C_6H_6 , CCl_4	DISOLVENTES DE COMPUESTOS ORGANICOS
MOLECULARES POLARES	H_2O , NH_3	DISOLVENTES DE SUBSTAN- CIAS IÓNICAS Y POLARES
IÓNICOS (SALES FUNDIDAS)	Li_2CO_3 , CRIOLITA	PROCESOS ELECTROLÍTICOS Y COMBUSTIBLES
POLÍMEROS	POLÍMEROS ORGÁNICOS ÓXIDOS FUNDIDOS (SiO_2)	TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS Y VIDRIOS
METÁLICOS (FUNDIDOS)	Fe, Na	ALEACIONES CONDUCTORES PLANTAS NUCLEARES FABRICACION DE VIDRIO PLANO

L.- CARACTERÍSTICAS COMPARADAS DE LOS LÍQUIDOS
CON RESPECTO A LOS SÓLIDOS Y LOS GASES

CARACTERÍSTICA		LÍQUIDOS	GASES
PARTÍCULAS QUE LOS FORMAN	ÁTOMOS, IONES MOLECULAS	ÁTOMOS, IONES MOLECULAS	ÁTOMOS, IONES MOLECULAS
FORMA	DETERMINADA	INDETERMINADA	INDETERMINADA
VOLUMEN	DETERMINADO	DETERMINADO	INDETERMINADO
NÚMERO DE COORDINACIÓN	FIJO	APROXIMADAMEN TE FIJO	NULO
ARREGLO DE CORTO ALCANCE	ORDEN	ORDEN	DESORDEN
ARREGLO DE LARGO ALCANCE	ORDEN	DESORDEN	DESORDEN
DISTANCIA INTERMOLECULAR PROMEDIO	MÍNIMA	VARIABLE, PEQUEÑA	VARIABLE, GRANDE
ENLACE INTRAMOLECULAR	FUERTE	FUERTE	FUERTE
INTERACCIÓN INTERMOLECULAR	FUERTE (VARIABLE)	RELATIVAMENTE DÉBIL (VARIABLE)	NULA

ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES

AUTOEVALUACIÓN No. 11

UNIDAD III

LÍQUIDOS

- 1.- Basándose en las características de forma y volumen de una sustancia, explicar las diferencias que existen entre:
 - i) el estado sólido y líquido
 - ii) el estado sólido y gaseoso
- 2.- Los líquidos son mucho menos compresibles que los gases; pero en general, sólo un poco más compresibles que los sólidos. Explicar por qué.
- 3.- Una de las maneras de hacer descender la temperatura de una persona que tiene fiebre es darle un baño de alcohol con esponja. Explicar por qué.
- 4.- A temperatura ambiente no se conocen compuestos iónicos en estado líquido; pero muchos los compuestos que contienen enlaces covalentes son líquidos, o aún gases. Explicar por qué.
- 5.- La fórmula molecular del nitrógeno es N_2 (diatómica) y su peso molecular es 28 g/mol. A temperaturas por debajo de $-210^\circ C$ el nitrógeno es sólido, con una densidad de 1.03 g/ml; a $-210^\circ C$ se funde pasando al estado líquido con una densidad de 0.81 g/ml; y a $0^\circ C$ y 1 atm de presión se encuentra en estado gaseoso. Calcular y discutir para esta sustancia, en los tres estados:
 - a) el volumen molar
 - b) la distancia intermolecular
- 6.- Empleando los datos de la tabla 1 y de la gráfica 1, estimar los puntos de ebullición del agua (a), del alcohol (b) y del éter etílico (c), en la cumbre del monte Everest, en la Cd. de México y en el puerto de Acapulco.

Tabla 1	altitud (m)	presión atmosférica (mmHg)
Nivel del mar	0	760
Cd. de México	2 240	585
Monte Everest	10 000	244

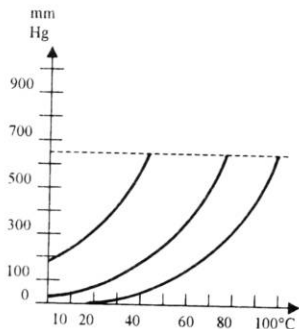
- 7.- Explicar una diferencia fundamental entre un líquido polar y otro no polar.
- 8.- Comparar los puntos de ebullición de los siguientes compuestos y explicar sus diferencias: $NaCl$, Fe , SiO_2 (cuarzo), N_2 y hexano.

- 9.- En dos gráficas de temperatura contra peso molecular localizar los puntos de ebullición de
- Los 12 primeros hidrocarburos de cadena normal. Explicar
 - Los hidruros de los elementos del grupo IV de la tabla periódica. Explicar
- 10.- Completar la tabla siguiente, comparando los compuestos, en los pares que se indican:

Sustancia	Peso molecular	Polaridad (NP ó P)		Temperatura de ebullición
		Enlace	Molécula	
CO ₂ CH ₃ -CH ₂ -OH				
NH ₃ H ₂ O				
SO ₂ SiO ₂				
n - hexano ciclohexano				

- 11.- Explicar cómo varía el punto de ebullición:

- cuando en una familia aumenta el peso molecular
- cuando en dos compuestos de peso molecular semejante, la interacción intermolecular es más fuerte en uno de ellos
- cuando en una misma familia de dos compuestos uno de ellos es más compacto
- cuando entre dos compuestos de peso molecular semejante uno de ellos presenta puentes de hidrógeno.



3.4 SOLUCIONES

A. INTRODUCCIÓN

B. SOLUCIONES

C. ESTADO FÍSICO DE LAS SOLUCIONES

D. SOLVATACIÓN

E. TIPOS DE SOLUCIONES

F. CONCENTRACIÓN DE LAS SOLUCIONES

G. PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES

H. AUTOEVALUACIÓN

A. INTRODUCCIÓN

En los capítulos anteriores se estudiaron las sustancias puras; pero es poco frecuente encontrar materiales puros, por lo que es necesario realizar el estudio de mezclas físicas de materia, que son las formas más comunes de existencia de los materiales.

Cuando dos o más sustancias se mezclan pueden resultar dos tipos de sistemas diferentes: los homogéneos, o soluciones, que se caracterizan por presentar una sola fase; y los heterogéneos, que pueden presentar dos o más fases, entendiéndose por fase cualquier porción de materia de apariencia homogénea que pueda apreciarse físicamente diferente de cualquier otra materia que se encuentre a su alrededor con propiedades claramente diferentes entre sí.

En este capítulo se estudiarán los sistemas homogéneos o soluciones con sus características y propiedades; y en el siguiente capítulo las correspondientes a los sistemas coloidales que pertenecen a los sistemas heterogéneos.

B. SOLUCIONES

Una característica importante de las soluciones es que todos sus componentes poseen diámetros de partícula menores a 10^3 \AA , lo que favorece la formación de una sola fase.

En las soluciones es común aceptar que el componente que se encuentra en mayor proporción se denomine disolvente y el o los que se encuentran en menor cantidad se llamen respectivamente soluto o solutos; pero cuando se mezclan sustancias con diferentes estados físicos en los que alguna de ellas es agua, es costumbre mencionar a ésta como el disolvente y el o los otros componentes, los respectivos solutos.

C. ESTADO FÍSICO DE LAS SOLUCIONES

Las soluciones pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas, según el estado físico del componente en mayor proporción. En la tabla 4.1 se muestran algunos ejemplos de cada tipo de combinación cuando forman soluciones.

SOLUCIÓN			
SOLUTO	DISOLVENTE	Estado	Ejemplo
Sólido	Sólido	Sólido	aleaciones, cerámicos, superconductores, (bronce, latón)
Sólido	Líquido	Líquido	NaCl en H ₂ O (iónico) azúcar en H ₂ O (polar)
Líquido	Líquido	Líquido	alcohol en H ₂ O (polar) benceno en CCl ₄ (no polar)
Líquido	Sólido	Sólido	amalgamas
Gas	Gas	Gas	aire (O ₂ + N ₂)
Gas	Líquido	Líquido	HCl en H ₂ O, CO ₂ en H ₂ O, NH ₃ en H ₂ O
Gas	Sólido	Sólido	catalizadores (Pt - H ₂ y Pd - H ₂)

D. SOLVATACIÓN

Al disolver una substancia en otra, las partículas de soluto y disolvente empiezan a distribuirse unas entre otras. Ya que el soluto se encuentra en menor proporción, las partículas del disolvente, tienden a separar a las del soluto, rodeándolas y aislándolas, evitando que se vuelvan a unir, formando la solución es decir, una sola fase.

Para que este fenómeno se lleve a cabo, es necesario que el soluto y el disolvente sean de naturaleza semejante. En este sentido, la polaridad juega el papel principal para lograr la solubilidad, es decir, si tanto el soluto como el disolvente son polares, se esperará una gran solubilidad; así también si los 2 son no polares. Pero si son de polaridades diferentes (polar - no polar) no podrán formar una sola fase, y cada componente tenderá a asociarse separándose del otro.

La mezcla de gases no presenta ningún problema, ya que todos los gases tienden a mezclarse íntimamente en todas proporciones. Pero en el caso de 2 líquidos, ya que sus moléculas se encuentran ligeramente alejadas unas de otras, si las polaridades respectivas son semejantes, se espera una buena solubilidad, que en este caso se denomina **miscibilidad**.

En el caso de sólidos que se van a disolver en líquidos, se tienen 3 tipos de posibilidades (ver fig. 3.4.1):

1) Soluto no polar con disolvente no polar:

Ya que la interacción de las moléculas es a base de fuerzas de London relativamente bajas, y semejantes entre ambos componentes, el disolvente fácilmente separa las moléculas del sólido y substituye la interacción original con otra muy semejante, hasta que todas y cada una de las moléculas del soluto sólido ha sido rodeada por varias del disolvente líquido y se observa una sola fase (en este caso líquida).

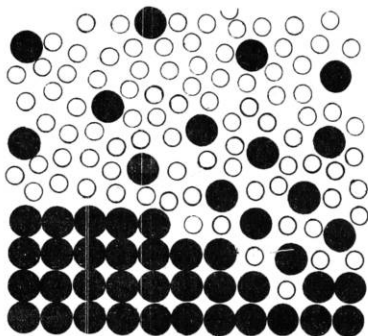
2) Soluto polar con disolvente polar:

Este es un tipo similar al anterior, sólo que en este caso, las moléculas polares se orientan para poder interaccionar mediante sus polos opuestos (ver fig. 3.4.2).

3) Soluto iónico con disolvente polar:

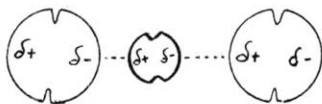
El sólido iónico, debido a que presenta un tipo de enlace caracterizado por atracciones electrostáticas fuertes entre iones positivos y negativos, requiere la presencia de un disolvente que sea capaz de separar a cada uno de sus iones y mantenerlos rodeados para evitar que por las altas fuerzas de atracción entre ellos, éstos se vuelvan a unir para formar nuevamente el sólido.

En este caso, la molécula polar del disolvente debe orientarse de manera que presente su polo opuesto a cada ión y mantenerlo lejos de los iones de soluto de polaridad contraria (ver fig. 3.4.4). A la capacidad que presentan los disolventes para separar (solubilizar) los iones de un soluto iónico se le denomina



- soluto no polar
○ disolvente no polar.

FIG. 3.4.1 Mecanismo de interacción en la disolución de un soluto no polar, en un disolvente no polar.



- soluto polar
○ disolvente polar.

FIG. 3.4.2 Mecanismo de interacción en la disolución de un soluto polar en un disolvente polar.

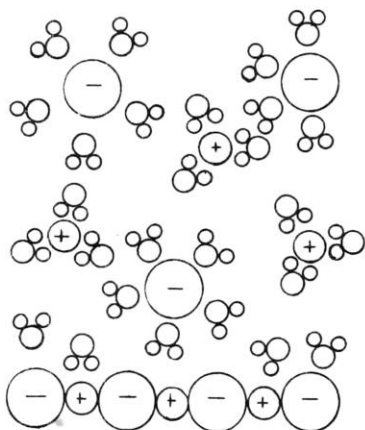
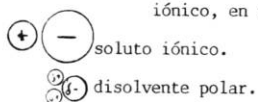


FIG. 3.4.4 Mecanismo de interacción en la disolución de un soluto

iónico, en un disolvente polar



constante dieléctrica, que se basa en la ley de Coulomb:

$$F = \frac{q^+ q^-}{D r^2}$$

donde: F = fuerza entre los iones
D = constante dieléctrica
q+ = carga iónica (+)
q- = carga iónica (-)
r = distancia entre los iones

Para dar una idea de la importancia de este valor se puede tomar el H₂O como ejemplo; ya que teniendo una constante dieléctrica D = 80.4, al sustituirla en la ecuación de Coulomb, indica que es capaz de reducir la fuerza media de atracción entre los iones de algún soluto hasta 1/80 de su valor original, lo que explica su gran capacidad para disolver sustancias polares y iónicas.

E. TIPOS DE SOLUCIONES

Aún cuando las polaridades del disolvente y del soluto sean semejantes, para cada sistema soluto-disolvente, siempre habrá una cantidad máxima límite de soluto que puede ser disuelto en el disolvente en particular y a una determinada temperatura. Esta cantidad, denominada límite de solubilidad, cuyo valor se puede encontrar en bibliografía específica. Basándose en esos datos de límite de solubilidad, se pueden tener los siguientes tipos de soluciones:

1) Solución SATURADA:

Es aquella que tiene disuelta la máxima cantidad posible de soluto que es capaz de disolver a condiciones normales de temperatura.

2) Solución SOBRESATURADA:

Es la solución que se preparó disolviendo mayor cantidad de soluto que el marcado como límite de solubilidad.

Para lograr lo anterior, es necesario revisar para ese sistema soluto-disolvente en particular, si el proceso de disolución es exotérmico o endotérmico.

Cuando el proceso es endotérmico, es decir, el sistema se enfría cuando se está disolviendo el soluto (a este proceso también se le conoce como solubilidad directa), es necesario calentar el disolvente para lograr solubilizar mayor cantidad de soluto. Una vez logrado esto, debe dejarse enfriar lentamente el sistema y protegerlo de polvo y vibraciones, y cuando regrese a la temperatura ambiente, si no hubo formación de cristales, se tendrá una solución sobresaturada que tiene como característica el ser muy inestable.

Cuando el proceso de disolución es exotérmico, es decir, el sistema se calienta al efectuarse la disolución (este proceso se denomina también como **solubilidad inversa**), la solución sobresaturada podrá prepararse enfriando el sistema; en este caso la disolución resultante al alcanzar la temperatura ambiente, también será inestable.

3) Solución INSATURADA:

Es aquella solución que tiene disuelta menor cantidad de soluto de la que es capaz de disolver. Cuando esta cantidad es demasiado pequeña comparada con el límite de solubilidad, se dice que la solución es muy diluída; y a la inversa, cuando contiene disuelta una cantidad de soluto muy cercana a su límite de saturación, se dice que se encuentra muy concentrada.

Para concentrar una solución se debe agregar más soluto al sistema o evaporar un poco del disolvente; y por otro lado, para diluir una solución se debe agregar más disolvente a la solución inicial.

F. CONCENTRACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Cuando una solución es insaturada se debe especificar cuál es su concentración (cantidad de soluto y disolvente presentes) y esto se puede representar de varias maneras, mediante la combinación de las masas y volúmenes del soluto, disolvente y solución resultante.

Concentración porcentual:

Dependiendo del estado físico del soluto y disolvente se puede tener:

- i) % V/V, indicando que tanto el soluto como el disolvente han sido medidos en volumen.
- ii) % P/P, indicando que tanto el disolvente como el soluto han sido pesados.
- iii) % P/V o V/P, indicando que uno de los dos componentes ha sido pesado y el otro medido. En ambos casos, el numerador corresponde al soluto, por ejemplo: Una solución al 5% P/V de NaCl en agua significa que se deben disolver 5 g (peso) de NaCl en 100 ml (volumen) de agua. En general, cuando no se indican P y/o V se entiende que la sustancia se pesa o se mide su volumen, según su estado físico.

Las soluciones preparadas de esta forma, no tienen que ser pesadas y/o medidas con extrema precisión, por lo que sus concentraciones resultan sólo aproximadas y se usan sólo para fines cualitativos.

Por otro lado, cuando se necesita cuantificar alguna sustancia a partir de reacciones químicas específicas, es necesario preparar soluciones de concentración exacta y con varias cifras decimales de precisión, como son:

1) Solución molar.

Es la solución que contiene el peso fórmula gramo (masa molecular expresada en gramos) en un litro de solución. Por ejemplo, para preparar una solución 2 Molar (2M) de NaCl se debe calcular la masa molecular de NaCl ($23.0 + 35.5 = 58.5$) y pesar el doble de dicha cantidad en gramos ($2 \times 58.5 \text{ g} = 117.0 \text{ g}$), ponerlo en un matraz volumétrico de un litro y agregar agua hasta llevarlo a la marca (aforo) del matraz, controlando la temperatura al valor indicado en dicho matraz. La solución resultante es aproximadamente 2N pues deberá verificarse su contenido mediante titulaciones específicas, puesto que durante la pesada de la sal o al aforar pudieron existir errores involuntarios.

$$\text{Solución molar} = \frac{\text{P f g soluto}}{\text{litro solución}}$$

donde: P f g = peso fórmula gramo o masa molecular

2) Solución Molal.

Es la solución que contiene el peso fórmula gramo del soluto disuelto en 1 kg del disolvente, es decir, en este caso el volumen resultante puede ser diferente de un litro y por lo mismo no hay necesidad de cuidar la temperatura de trabajo.

$$\text{Solución molal} = \frac{\text{P f g soluto}}{\text{kg disolvente}}$$

3) Solución Normal.

Es la solución que contiene una equivalente químico en gramos del soluto por litro de solución, por lo que es necesario controlar la temperatura al medir el volumen de solución.

Un equivalente químico, o la masa equivalente en gramos, es la masa en gramos que se requiere para que reaccione con, o desplace, el número de Avogadro de átomos de hidrógeno, electrones o cargas iónicas.

Este concepto es útil, cuando se requiere determinar la cantidad de soluto que hay en una solución, haciéndolo reaccionar con otra solución de normalidad conocida hasta que se observe un cambio específico, que en muchas ocasiones es un cambio de color de una tercera sustancia que se agrega como indicador. En estos casos, siempre es necesario plantear la ecuación química específica que relaciona ambas soluciones. La representación matemática puede ser de 2 maneras:

$$\text{Solución normal} = \frac{\text{masa equivalente soluto (g)}}{\text{litro de solución}}$$

$$\text{masa equivalente} = \frac{m f g}{Z}$$

donde Z = número de valencia del soluto

$$N = \frac{m f g}{Z \times \text{litro solución}}$$

4) Fracción Molar.

Esta representación se utiliza cuando se usan soluciones en experimentos en donde varía la temperatura, y representa el valor fraccionario de moles de cualquier componente de la solución por unidad, y se expresa como sigue:

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n}$$

donde: X_i = fracción molar del componente i

n_i = número de moles del componente i

$n_1, n_2, n_3, \dots, n_n$ = cada uno de los componentes presentes en la solución.

es decir:

$$X_i = \frac{n_i}{n_t}$$

n_t = número total de moles presentes

La suma de las fracciones molares de todos los componentes de la solución es igual a la unidad:

$$X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n = 1$$

G. PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES

i) Efecto de la presión.

En general, la presión tiene poco efecto sobre la solubilidad de los sólidos y de los líquidos en disolventes líquidos; pero en el caso de los gases, la solubilidad aumenta al aumentar la presión.

ii) Efecto de la temperatura.

La temperatura afecta en gran medida la solubilidad de sólidos y líquidos en disolventes líquidos; como se explicó

anteriormente, si el proceso de solubilidad es exotérmico, la solubilidad se favorece disminuyendo la temperatura y si por otro lado el proceso es endotérmico, la solubilidad aumentará al aumentar la temperatura. En el caso de los gases disueltos en un líquido, su solubilidad disminuye al aumentar la temperatura.

iii) Osmosis.

Cuando dos soluciones de concentraciones diferentes se ponen en contacto separadas por una membrana semipermeable (la que permite el paso del disolvente pero restringe el del soluto) se presenta una tendencia a igualar las concentraciones de ambas soluciones, es decir, el disolvente de la solución más diluida pasa a través de la membrana semipermeable a la solución más concentrada hasta que se igualan las concentraciones; a este proceso se le denomina ósmosis y es de particular importancia en los procesos biológicos de los seres vivos.

SOLUCIONES

1.- Explicar los siguientes conceptos:

- | | |
|----------------------|---------------------------|
| a) fase | g) solución insaturada |
| b) mezcla homogénea | h) solución saturada |
| c) sistema homogéneo | i) solución sobresaturada |
| d) solución | j) grado de solvatación |
| e) disolvente | k) solubilidad directa |
| f) soluto | l) solubilidad inversa |

2.- Explique mediante diagramas las siguientes interacciones:

- | | |
|----------------|--|
| a) solvatación | d) ión-dipolo |
| b) disociación | e) dipolo inducido-dipolo inducido |
| c) hidratación | f) dipolo permanente-dipolo permanente |

3.- Explicar el proceso denominado ósmosis.

4.- Dar un ejemplo y explicar el estado en el que se encontrará la solución resultante, si es que existe, de cada uno de los siguientes sistemas homogéneos:

SOLUTO		DISOLVENTE		SOLUCIÓN	
				Estado	Ejemplo
Sólido	Sólido	Sólido			
Sólido	Líquido	Líquido			
Sólido	Gas				
Líquido	Líquido	Líquido			
Líquido	Sólido	Sólido			
Líquido	Gas				
Gas	Gas	Gas			
Gas	Líquido	Líquido			
Gas	Sólido	Sólido			

5.- Cuando 397.8 gr de ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) se disuelven en suficiente cantidad de agua para obtener un litro de solución, la densidad de ésta resulta de 1.047 g/cm^3 . Encontrar para esta solución:

- | | | |
|-----------------------|---------------|-------------------|
| a) % en peso (p/v) | c) normalidad | e) fracción molar |
| b) % en volumen (v/v) | d) molaridad | |

3.5 SISTEMAS HETEROGÉNEOS

A. INTRODUCCIÓN

B. CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS HETEROGÉNEOS

- a) Tamaño y forma de las partículas
- b) Partes de un sistema disperso

C. TIPOS DE DISPERSIONES HETEROGÉNEAS

- a) Geles
- b) Emulsiones
- c) Soles

D. CLASIFICACIÓN DE LAS DISPERSIONES COLOIDALES

E. PREPARACIÓN DE COLOIDES

1) MÉTODOS DE CONDENSACIÓN

- a) Metátesis o doble descomposición
- b) Reducción
- c) Oxidación
- d) Por cambio de fase dispersora
- e) Método del Arco de Bredig

2) MÉTODOS DE DISPERSIÓN

- a) Por molienda
- b) Por batido y agitación
- c) Peptización
- d) Por calentamiento

F. ESTABILIDAD DE LAS DISPERSIONES COLOIDALES

- a) Autoestabilización
- b) Estabilización mediante un componente adicional
 - i) Coloides protectores
 - ii) Iones adsorbidos
 - iii) Polvos

G. PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS COLOIDALES

- a) Propiedades ópticas. Efecto Tyndall
- b) Movimiento Browniano
- c) Diálisis
- d) Electroforesis
- e) Coagulación
- f) Tixotropía

H. AUTOEVALUACIÓN

A. INTRODUCCIÓN

A diferencia de los sistemas homogéneos en los que se observa una sola fase, en los sistemas heterogéneos, o sistemas dispersos, se obtienen dos fases al mezclar dos o más sustancias en cualquiera de los tres estados de la materia. Una de las razones primordiales para mostrar propiedades y características especiales y, sobre todo, diferentes a las de las soluciones, se debe al tamaño de las partículas que los componen, y en consecuencia, los fenómenos de superficie involucrados.

Es de vital importancia estudiar este tipo de sistemas, pues además de que todos los tejidos vivos son coloidales, existen gran cantidad de industrias en las que intervienen, como son: polímeros, pinturas, detergentes, papel, suelos, farmacéuticos, alimentos, textiles y en estudios de cromatografía, precipitación, intercambio iónico, flotación y catálisis heterogénea.

Aunque en este capítulo se estudiarán principalmente los sistemas coloidales, algunas veces será necesario compararlos con las soluciones verdaderas y con las suspensiones o dispersiones gruesas.

B. CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS HETEROGÉNEOS

Los factores que influyen más sobre la formación y estabilidad de las dispersiones heterogéneas son: el tamaño de las partículas, su forma y flexibilidad, las propiedades de superficie y las interacciones entre partículas.

a) Tamaño y forma de las partículas:

Como se observó en el capítulo anterior, las soluciones verdaderas son sistemas estables, formados por iones y moléculas, cuyas dimensiones no son mayores a unos 20 \AA (2 nm). Entre este tamaño, y sin pasar los $10\,000 \text{ \AA}$ ($1\,000 \text{ nm}$) se tienen las dispersiones coloidales que pueden ser estables naturalmente o con ayuda de algunos agentes externos. Pasando los $20\,000 \text{ \AA}$ se habla ya de las dispersiones gruesas o suspensiones, que son de naturaleza inestable por lo que se depositan al dejarlas en reposo.

No es posible separar los componentes de una solución ni de un sistema coloidal por simple filtración; pero en el caso de éstos últimos se pueden emplear membranas filtrantes o ultrafiltración, lo que las distingue de las soluciones. Por otro lado, los componentes de una suspensión sí se pueden separar por filtración o por decantación. La tabla No. 1 describe las principales diferencias entre soluciones, coloides y suspensiones.

La forma de las partículas coloidales puede ser esférica, granular, laminar o filamentosas, el tamaño de la partícula se puede tomar por el diámetro, diámetro esférico equivalente, la anchura y la longitud respectivamente; cualquiera de estas dimensiones que esté comprendida entre 20 y $2\,000 \text{ \AA}$ condicionará que el sistema resulta de naturaleza coloidal.

TABLA 3.5.1

NOMBRE	SOLUCIONES VERDADERAS	DISPERSIONES COLOIDALES	SUSPENSIONES GRUESAS
SISTEMA	HOMOGÉNEO	HETEROGÉNEO	HETEROGÉNEO
N° DE FASES	UNA	DOS O MÁS	DOS
COMPONENTE EN MENCIÓN	SOLUTO	FASE DISPERSA	PRECIPITADO
COMPONENTE EN MAYOR PROPORCIÓN	DISOLVENTE	FASE DISPERSORA	SOBRENADANTE
ESTABILIDAD AL REPOSAR	ESTABLE	RELATIVAMENTE ESTABLE	INESTABLE (SE SEPARAN LAS FASES)
CARACTERÍSTICAS	TRANSPARENTE	DE TRANSPARENTE A TRANSLÚCIDA	OPACA

El tamaño coloidal puede ser alcanzado por: 1) asociación de iones y/o moléculas de estructura semejante al sólido o líquido en conjunto; 2) moléculas tan gigantes tales como el almidón y la hemoglobina y algunos virus que solos alcanzan el tamaño coloidal y 3) agregados naturales de moléculas pequeñas, como las proteínas y algunos polímeros. La tabla No. 2 especifica algunas moléculas gigantes de tamaño coloidal que corresponden al 2o. tipo.

! TIPO DE MOLÉCULA !	TAMAÑO EN A°
! Virus de rabia !	1250
! Virus de gripe !	1000
! Estafilococo !	600
! Mosaico del tabaco !	300
! virus de fiebre amarilla !	220
! virus de poliomielitis !	100
! Oxihemoglobina !	50
! Albúmina de huevo !	40

Tabla No. 2

b) Partes de un sistema disperso:

Los sistemas dispersos están compuestos de 2 partes: la fase dispersa, que es la que presenta las partículas en tamaño coloidal, que pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas y que son las que se encuentran repartidas en la otra fase denominada fase dispersora o medio de dispersión, que comprende una fase continua que también puede ser sólida, líquida o gaseosa.

C. TIPOS DE DISPERSIONES HETEROGÉNEAS

En la tabla No. 3 se enlistan los tipos de dispersiones que se pueden encontrar, según los estados físicos de sus componentes, y algunos ejemplos típicos.

ESTADO DEL SISTEMA	FASE DISPERSA (Similar al soluto)	MEDIO DE DISPERSIÓN (Similar al disolvente)	NOMBRE O TIPO DE SISTEMA	EJEMPLOS
SÓLIDO	SÓLIDO	SÓLIDO	SOL SÓLIDO	Algunas aleaciones, polímeros pigmentados, vidrios coloreados, gemas.
LÍQUIDO	SÓLIDO	LÍQUIDO	SOL (suspensión de) o COLÓIDE	Pinturas, almidón en agua, jaleas, oro en agua, leche de magnesio.
GAS	SÓLIDO	GAS	AEROSOL SÓLIDO	Humos, polvo en aire
SÓLIDO	LÍQUIDO	SÓLIDO	EMULSIÓN SÓLIDA	Quesos, opalos (H_2O en SiO_2) geles, mantequilla
LÍQUIDO	LÍQUIDO	LÍQUIDO	EMULSIÓN	Leche, mayonesa, cremas cosméticas
GAS	LÍQUIDO	GAS	AEROSOL LÍQUIDO	Niebla, aerosoles, nubes.
SÓLIDO	GAS	SÓLIDO	ESPUMA SÓLIDA	Bombones, piedra pómez,
LÍQUIDO	GAS	LÍQUIDO	ESPUMA	Merengues, espuma de cerveza, crema batida.
	GAS	GAS	IMPOSIBLE	Todos los gases son miscibles entre sí y forman una sola fase.

a) Los GELES son coloides sólidos y semisólidos que incluyen las jaleas, los precipitados gelatinosos, algunas membranas y algunas fibras. La gelatina común es una dispersión coloidal denominada **sol** (sólido disperso en un líquido). Su estructura semisólida se explica por la estructura filamentosa y larga de la substancia coloidal, que al formar el sistema, se entrecruza dándole la capacidad de retener en sus huecos grandes cantidades de agua o cualquier otro líquido. La pectina en las jaleas de frutas se comporta de manera semejante. El alcohol se gelatiniza con una solución de acetato de calcio, y la gasolina también se puede atrapar en un jabón de aluminio. Estos dos últimos tipos se usan como combustibles.

Algunos geles que se dejaron secar presentan la propiedad de volver a formarse al reincorporarles el líquido extraído, por lo que se les clasifica como geles elásticos, a diferencia de los geles rígidos o no elásticos que no son reversibles. Esta propiedad, es dependiente de la estabilidad que pueda alcanzarse al efectuarse la interacción entre las fases dispersa y dispersora.

b) Las EMULSIONES

c) Los SOLES son las dispersiones de sólidos en líquidos, y son las que comúnmente se denominan coloides o dispersiones coloidales. Este tipo de sistema es el que más se ha estudiado y al que se refieren la mayoría de las propiedades que normalmente se utilizan para describir los sistemas dispersos.

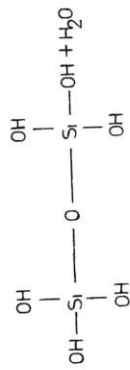
D. CLASIFICACIÓN DE LAS DISPERSIONES COLOIDALES

Los coloides pueden clasificarse como liofílicos o liófilos cuando existe gran atracción o afinidad entre la fase dispersa y la dispersora, lo que determina que exista buena estabilidad en el sistema formado. Generalmente las partículas liofílicas las constituyen substancias orgánicas polares como almidón, aceites, jabones y gomas; cuando el medio de dispersión es agua, el coloide se denomina mejor como hidrofílico o hidrófilo. Los geles elásticos descritos en la sección anterior son los que presentan las características liofílicas.

Por otro lado, cuando no existe afinidad entre las fases dispersa y dispersora, el coloide se clasifica como liofóbico o liófobo. Las partículas coloidales liofóbicas generalmente son de origen inorgánico y contienen elementos diferentes al carbono. Cuando el medio dispersor es agua, es más propio denominar al coloide como hidrofóbico o hidrófobo. Este tipo de coloides son muy inestables por lo que es necesario agregarles agentes externos para lograr estabilizarlos. Los geles rígidos o inelásticos son los que presentan este tipo de interacciones liofóbicas.

E. PREPARACIÓN DE COLOIDES

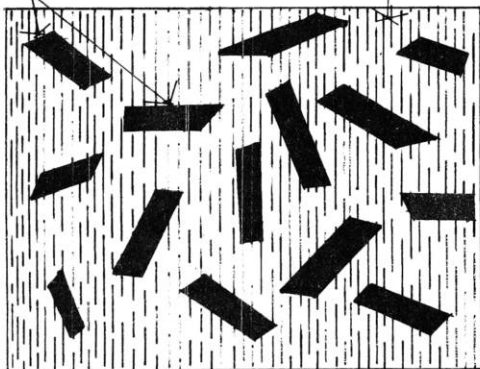
Los coloides liofílicos se forman espontáneamente y son



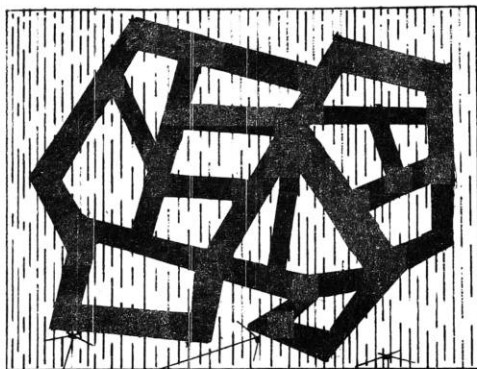
GEL DE SÍLICE

CLASIFICACIÓN DE LOS GELES

<u>NOMBRE</u>	<u>EJEMPLO</u>
RÍGIDOS	GEL DE SÍLICE
ELÁSTICOS	GELATINA
TIXOTRÓPICOS	ARCILLAS - PINTURAS



A
DISPERSIÓN COLOIDAL



B
ESTRUCTURA DE UN
GEL.

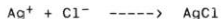
relativamente estables; pero los coloides liofóbicos son difíciles de obtener, y ésto puede lograrse de 2 maneras: ya sea permitiendo la asociación de moléculas, átomos o iones hasta lograr el tamaño coloidal, o por reducción de partículas mayores, hasta lograr el tamaño deseado. Estos métodos se denominan de condensación y de dispersión, respectivamente.

1) **Métodos de condensación:** Agregación de átomos o moléculas hasta un tamaño coloidal.

Para lograr la asociación de átomos, moléculas o iones hasta un tamaño coloidal, se utilizan métodos químicos en los que la fase dispersa generalmente es insoluble en la fase dispersora. Las reacciones químicas se pueden clasificar en varios tipos:

a) Metáttesis o doble descomposición:

i) Obtención de un sol de cloruro del plata por reacción entre el nitrato de plata y un cloruro:



Pero este sistema, al dejarse en reposo, permite que las partículas de AgCl formadas continúen asociándose, alcanzando tamaños mayores que el coloidal, por lo que al cabo de poco tiempo coagulan y forman un precipitado.

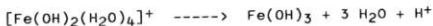
ii) Otro ejemplo es la obtención del sol de sulfato de bario por la reacción entre el sulfato de manganeso y el tiocianato de bario:



el cual es inestable, sobre todo al calor.

iii) Se puede obtener el hidrosol amarillo de sulfuro arsenioso al hacer burbujear una corriente de sulfuro de hidrógeno sobre una solución fría de óxido arsenioso. Evitando el exceso de sulfuro de hidrógeno se puede estabilizar el coloide formado, así como manteniendo la dispersión fría.

iv) Un sol rojo de óxido férrico hidratado también se puede obtener al agregar lentamente (gota a gota) una solución concentrada de cloruro férrico sobre un gran volumen de agua hierviente:



el cual también es muy inestable.

b) Reducción:

Se pueden obtener hidrosoles de muchos metales reduciendo sus respectivas sales en solución acuosa, utilizando agentes reductores no acuosos como: monóxido de carbono, fosfina, formaldehído, fenilhidracina, ácido tánico, etc. Faraday preparó soles de oro mediante una solución de fósforo blanco en éter. Por este método se pueden obtener soles de diferentes colores que

dependen del tamaño y forma de las partículas formadas (micelas). Esto es, las micelas azules se deben a partículas grandes y asimétricas y las rojas, a partículas pequeñas y esféricas.

c) Oxidación:

Se pueden obtener soles de azufre simplemente dejando en reposo y al aire una solución de sulfuro de hidrógeno, o agregando cuidadosamente ácido clorhídrico a una solución de tiosulfato de sodio.

d) Por cambio de fase dispersora:

Se puede obtener un sol agregando agua a una solución de fósforo en alcohol, o también agregando alcohol a una solución acuosa de acetato de calcio (en una relación 10:1 de alcohol a la solución de acetato); en este caso se obtiene el gel denominado alcohol sólido, mencionado en párrafos anteriores.

e) Método del Arco de Bredig:

Se pueden obtener soles de platino, plata o cobre mediante la formación de un arco, usando como electrodos, el material deseado, en el seno de agua a la que se le adicionó un poco de electrolito (álcali) para ayudar al proceso. En éste, con la alta temperatura del arco, las partículas metálicas se forman en fase de vapor y entonces se condensan (agregan) en el seno del líquido, adquiriendo el tamaño coloidal.

2) Métodos de dispersión: Cuando se reducen partículas de gran tamaño, mediante métodos de molienda, batido, machaqueo o agitación, hasta que se obtiene el tamaño coloidal.

a) Por molienda:

Para lograr el tamaño coloidal por molienda, se utilizan los denominados **molinos coloidales**, que están provistos de dos platos o conos concéntricos que se hacen girar rápidamente en direcciones opuestas, lo que permite realizar una desintegración mecánica. Entre estos platos se colocan las partículas que se desean moler junto con la fase dispersora. En algunas ocasiones, no es posible obtener el tamaño coloidal debido a la gran tendencia que tienen los iones para volverse a unir; ésto se puede evitar si se agrega un diluyente inerte (para alejar a los iones entre sí), evaporando después el disolvente, o lavándolo por diálisis. Otro método que mejora la obtención del tamaño coloidal, es mediante la molienda en húmedo.

b) Por batido y agitación:

El batido y la agitación se emplean para producir emulsiones y espumas. Las emulsiones son los sistemas dispersos en los que las dos fases que las forman son líquidos, pero que son inmiscibles entre sí; por ejemplo, aceite y agua en la formación de cremas de belleza. En estos casos, las partículas de la fase dispersa son generalmente mayores que las correspondientes a las que constituyen los soles, y pueden verse al microscopio y pueden presentar también los fenómenos de los soles. Estos sistemas, por



Obtención de Coloides por el Método del
Arco de Bredig

poseer características liofóbicas, son inestables y requieren de agentes estabilizadores que se denominan agentes emulsificantes.

c) Peptización:

Es el proceso mediante el cual se le devuelve la condición coloidal a un sistema que la ha perdido. Los soles pierden el tamaño coloidal debido principalmente a que el sistema se coaguló o defloculó, esto es, que las partículas aumentaron de tamaño debido a la asociación de sus partículas. Este fenómeno se favorece por la presencia de electrolitos que permiten la atracción entre partículas.

Para obtener nuevamente un sol, es necesario eliminar el agente coagulante, o mediante la adición de un reactivo químico, que en este último caso, se denomina agente peptizante. Los ejemplos de soles precipitados, mencionados en párrafos anteriores (AgCl , BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$) pueden regresarse a su condición coloidal, por simple agitación agregando agua dura, lo que disminuye la cantidad de electrolito alrededor de cada partícula coloidal, aumentándole, de esta manera, su estabilidad. Este es un ejemplo de peptización, y al sistema se le llama defloculado o peptizado.

d) Por calentamiento:

Este proceso sólo se puede utilizar en sistemas liofílicos, y sirve para acelerar el proceso en el que la fase dispersa se distribuye naturalmente en el medio de dispersión; la gelatina en agua es el ejemplo más típico para representar este tipo de métodos.

F. ESTABILIDAD DE LAS DISPERSIONES COLOIDALES

En todas las dispersiones coloidales, se debe evitar que las partículas se asocien para obtener una mayor, y esto se consigue de dos maneras: por autoestabilización o por estabilización mediante un agente adicional.

a) Autoestabilización.

La autoestabilización se logra cuando la dispersión coloidal se forma espontáneamente, es decir, cuando se tienen sistemas liofílicos. Ejemplos típicos de estos sistemas son la gelatina, el almidón, la cola y el jabón que son hidrófilos. Estas sustancias poseen grupos polares espaciados a lo largo de sus cadenas, lo que les permite asociarse a los dipolos de las moléculas de agua, formando incluso puentes de hidrógeno.

b) Estabilización mediante un componente adicional.

Cuando la dispersión coloidal es del tipo liofobo, debido a que la atracción entre el mismo tipo de partículas (es decir, cada una en su fase) es mayor que entre partículas de diferentes fases (por ejemplo, la atracción aceite-aceite o agua-agua es mayor que la que se puede lograr entre aceite-agua, en una emulsión), es necesario agregar una sustancia que evite la

coagulación de las partículas coloidales. Ejemplos típicos de estos sistemas son: las dispersiones en agua de aceites minerales, de grasas, gomas y diversas sustancias inorgánicas.

Los componentes que se pueden agregar se pueden clasificar como: coloides protectores, iones adsorbidos y polvos finos.

i) Coloides protectores:

Un coloide protector debe tener atracción tanto para la fase dispersa como para el medio dispersor, y esta capacidad le permite formar películas alrededor de las partículas coloidales que las mantienen dispersas, sin coagularse, en la fase dispersora.

El jabón, al utilizarse para limpiar objetos sucios permite que las partículas de grasa (hidrofóbicas) se asocien a la sección orgánica de la molécula de jabón, disolviéndose en el jabón y posteriormente, la sección polar de éste, al disolverse en el agua, extrae la mugre de los objetos sucios.

El agar, la gelatina y las gomas se pueden utilizar como coloides protectores en diversos usos, como la fabricación de películas fotográficas y en la obtención de látex.

Los detergentes o agentes emulsificantes se usan mucho en la restauración de leche líquida a partir del polvo correspondiente, y en la obtención de mayonesas.

ii) Iones adsorbidos:

Cuando se forman las partículas coloidales pueden estabilizarse mediante la adsorción de iones de carga contraria, lo que permite que las partículas se repelan entre sí, evitando la coagulación. Ejemplos típicos de este fenómeno es la obtención de oro, plata y platino coloidales y algunos sulfuros e hidróxidos.

iii) Polvos:

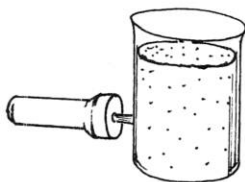
La adición de polvos finamente divididos se utiliza en la estabilización de algunas emulsiones de aceite en agua, utilizando polvos como arcillas, cal y carbón.

G. PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS COLOIDALES

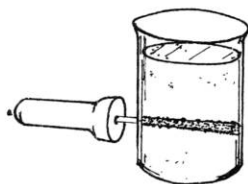
a) Propiedades ópticas. Efecto de Tyndall.

En 1869, Tyndall observó que un rayo de luz que se hace pasar través de una dispersión coloidal puede observarse debido a que las pequeñas partículas de que está formada son capaces de difundir la luz en todas direcciones, lo que no sucede cuando este rayo de luz pasa a través de una solución verdadera. Este fenómeno se aprovecha para diferenciar las soluciones verdaderas de las dispersiones coloidales, ya que el color que presentan las dispersiones coloidales depende de dichas propiedades. Por ejemplo, los soles de oro cuando son de color púrpura equivalen a

EFFECTO TYNDALL



SOLUCIÓN



COLOIDE

unos 600 Å⁰ y cuando son rojos corresponden a alrededor de 300 Å⁰, medidas que han sido determinadas mediante ultramicroscopios y microscopios electrónicos.

b) Movimiento Browniano.

Cuando un sol liofóbico es observado en el ultramicroscopio se observan puntos luminosos en continuo movimiento con trayectorias en zig-zag al azar. Estos puntos luminosos brillantes son las partículas coloidales que han sido bombardeadas por las partículas más pequeñas del medio dispersante, repartiéndoles cierto movimiento que puede ser observado en el ultramicroscopio gracias al efecto Tyndall.

c) Diálisis.

Cuando se preparan coloides en los que se utilizaron diversos iones, es necesario eliminar el exceso de iones que pueden provocar coagulación. Esto se logra colocando el sistema coloidal dentro de una membrana semipermeable (como celofán, papel pergamino y algunas membranas animales) sumergidas en un gran recipiente con agua. El paso del agua a través de la membrana extrae (disuelve) a los iones y los separa del sistema coloidal.

d) Electroforesis.

Si se coloca un sistema de electrodos dentro de un sistema coloidal, al conectar la corriente continua, las partículas cargadas se mueven hacia el electrodo que tiene la carga opuesta, logrando que el sistema se precipite. Esta precipitación puede lograrse que se deposite sobre el electrodo, lo que permite obtener un tipo de recubrimiento electrolítico. Este fenómeno se ha utilizado en la fabricación de guantes de látex y otros objetos de goma.

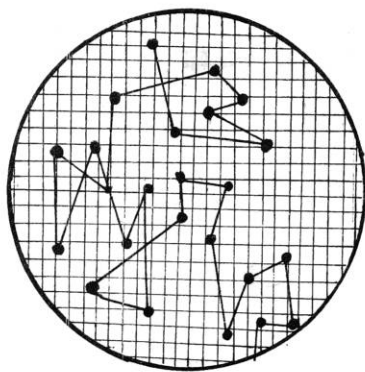
e) Coagulación.

A menudo no es adecuada la presencia de dispersiones coloidales y es necesaria su coagulación para separarlos. Por ejemplo, la presencia de humos, precipitados coloidales y espumas en una destilación.

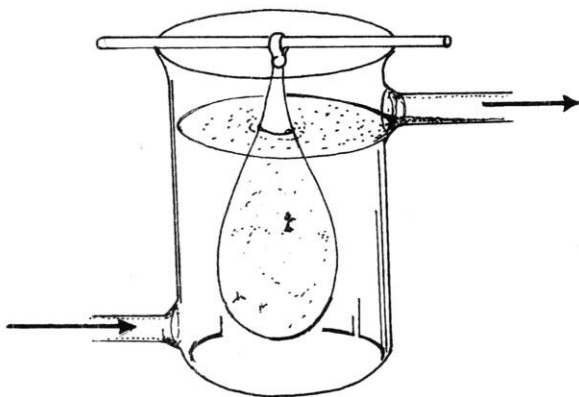
Uno de los métodos más usados es el calentamiento, lo que produce la coagulación de sustancias orgánicas; por ejemplo, en la obtención de quesos y mantequilla, para obtener precipitados en procesos químicos y la obtención del caucho a partir del látex.

f) Tixotropía.

Algunos sistemas coloidales gelifican (aumentan su viscosidad) cuando se dejan en reposo, pero mediante agitación recuperan su característica original (sol). Esta propiedad de pasar de gel a sol reversiblemente se le denomina **tixotropía** y es útil en diversas industrias, como la de las pinturas que sirve para poder aplicar la capa de pintura (sol) y permanece como gel mientras se evapora el disolvente y polimeriza o en el caso de la producción de objetos cerámicos por moldeo.



MOVIMIENTO BROWNIANO



DIÁLISIS

ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES

AUTOEVALUACIÓN No. 13

UNIDAD III

COLOIDES

1.- Explicar los siguientes conceptos:

- | | |
|------------------------|----------------------------|
| a) fase | e) macromolécula |
| b) sistema heterogéneo | f) micela |
| c) fase dispersa | g) sol liófilo e hidrófilo |
| d) fase dispersante | h) sol liófilo e hidrófilo |

2.- Completar la siguiente tabla para dispersiones coloidales:

Nombre	Fase dispersa	Fase dispersante	Estado final del sistema	Dos Ejemplos
Sol sólido				
Sol (suspensión)				
Aerosol sólido				
Emulsión sólida				
Emulsión				
Aerosol líquido				
Espuma sólida				
Espuma				

3.- Explicar qué sistema se obtiene cuando se mezclan, por lo menos, 2 gases y el por qué.

4.- Explicar los siguientes fenómenos:

- Efecto Tyndall
- Movimiento Browniano
- Ultrafiltración

5.- Explique los métodos de obtención de sistemas coloidales:

- Condensación
- Desintegración

6.- Complete la siguiente tabla:

	Sistemas Homogéneos	Sistemas Heterogéneos	
Nombre	Soluciones	Coloides	Suspensiones
Tamaño de partícula			
Estabilidad			
No. de fases			
Componente en menor proporción			
Componente en mayor proporción			

**Estructura de
los materiales**

La edición estuvo a cargo de la Sección de Producción y Distribución Editoriales.

Se terminó de imprimir en el mes de enero del año 2007 en los talleres de la Sección de Impresión y Reproducción de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

Se imprimieron 100 ejemplares más sobrantes para reposición.

Formato de Papeleta de Vencimiento

*El usuario se obliga a devolver este libro en la fecha
señalada en el sello mas reciente*

Código de barras. 2892715

FECHA DE DEVOLUCION

[illegible]

- Ordenar las fechas de vencimiento de manera vertical.
- Cancelar con el sello de "DEVUELTO" la fecha de vencimiento a la entrega del libro

UAM
TA403
R3.9

2892715
Raygoza M., Ma. Isabel
Estructuras de los materi



2892715

ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES * P.N.

RAYGOZA

* SECCION DE IMPRESION

35351



\$ 29.00

ISBN 970654483-6



9789706544834

UNIVERSIDAD
AUTONOMA
METROPOLITANA



Casa abierta al tiempo

Azcapotzalco

Division de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas
Coordinación de Extensión Universitaria
Sección de Producción y Distribución Editoriales

Ciencias